



**UNIVERSITÀ DI PISA**

**Dipartimento di Scienze della Terra**  
Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie  
Geologiche

**Tesi di Laurea**

Indagine Geochimica ed Isotopica delle acque del Bacino del  
Lago di Ohrid nel settore Sud – occidentale della Macedonia  
(FYROM).

Candidato:  
Daniele Grillo

Relatore:  
Prof. Giovanni Zanchetta

Correlatore  
Dr. Massimo Guidi  
Dr. sa Ilaria Baneschi

*Anno Accademico 2014/15*



# Indice

---

Abstract .....	V
<b>1 Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Problematiche e valutazioni ambientali .....	2
1.2 Importanza paleo-ambientale .....	4
1.3 Condizioni climatiche attuali e loro interazioni politico - economiche: risorsa acqua .....	4
1.4 Finalità della tesi .....	5
<b>2 Idrologia Isotopica .....</b>	<b>7</b>
2.1 Cenni di geochimica degli isotopi stabili.....	7
2.2 Studi pregressi sugli isotopi stabili del settore occidentale della Macedonia.....	14
<b>3 Inquadramento Geografico.....</b>	<b>19</b>
3.1 Lago di Ohrid (40°54'N – 41°10'N ; 20°38'E – 20°48'E) .....	21
3.2 Lago di Prespa (41°00'N - 40°41'N ; 20°54'E - 21°07'E).....	23
3.3 Clima .....	24
<b>4 Inquadramento Geologico .....</b>	<b>29</b>
4.1 Evoluzione della catena Dinarico - Ellenica .....	29
4.1.1 Piattaforma carbonatica dell'Adria indeformata - zona Sazani-Paxos .....	32
4.1.2 La zona di Adria deformata .....	32

4.1.2.1 Zona Ionica: rift intra - continentale.....	32
4.1.2.2 Zona Kruja: piattaforma continentale marginale di mare basso .....	33
4.1.2.3 Zona Krasta – Cukali: margine passivo di Apulia di mare profondo.....	33
4.1.3 Mirdita-Pindos ophiolite belt .....	33
4.1.3.1 Sub - Unità occidentale di Mirdita .....	34
4.1.3.2 Sub - Unità orientale di Mirdita .....	35
4.1.4 La zona Korabi - Pelagoniana .....	36
4.1.5 Zona Vardar .....	37
4.1.6 Massiccio Serbo - Macedone .....	38
4.2 Modelli evolutivi delle ofioliti.....	38
4.3 Regime estensionale nei Balcani meridionali.....	39
4.3.1 Evoluzione tettonica .....	40
4.3.2 Evoluzione dei graben di Ohrid e Prespa .....	43
4.4 Unità geologiche dell'area di studio .....	45
4.4.1 Geologia della zona Korabi - Pelagoniana nell'area di studio .....	46
4.4.2 Geologia della zona Mirdita nell'area di studio .....	53
<b>5 Inquadramento Idrogeologico .....</b>	<b>55</b>
5.1 Lago di Ohrid .....	56
5.2 Lago di Prespa .....	56
5.3 Bilancio idrologico dei laghi Ohrid e Prespa.....	58

5.3.1 Connessione carsica .....	58
5.3.2 Apporto fluviale .....	61
5.3.3 Precipitazioni .....	62
5.3.4 Deflusso .....	62
5.4 Stato del lago di Ohrid .....	64
5.4.1 Rischio eutrofizzazione per il lago di Ohrid .....	66
5.5 Idrogeologia .....	67
5.5.1 Acquiferi porosi .....	67
5.5.2 Acquiferi fessurati .....	68
5.5.3 Acquiferi carsici .....	68
<b>6 Metodi di analisi .....</b>	<b>71</b>
6.1 Metodi di Campionamento .....	71
6.2 Analisi di Campagna .....	71
6.3 Analisi di Laboratorio .....	75
<b>7 Risultati .....</b>	<b>79</b>
7.1 Descrizione dei dati geochimici .....	79
7.2 Classificazione chimica delle acque .....	85
7.3 Descrizione dati isotopici delle acque ( $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ ) .....	90
<b>8 Discussione .....</b>	<b>93</b>

8.1 Discussione dati geochimici.....	93
8.1.1 Sottobacino del Fiume Treska.....	96
8.1.2 Sottobacino del Fiume Golema .....	97
8.1.3 Sottobacini dei fiumi Koseska e Sateska.....	100
8.1.4 Sottobacino albanese.....	103
8.1.5 Sottobacino del fiume Crn Drim e lago di Ohrid .....	105
8.2 Discussione dati isotopici.....	110
<b>9 Conclusioni.....</b>	<b>117</b>
<b>10 Bibliografia .....</b>	<b>121</b>

# Abstract

---

Lake Ohrid, one of the oldest lakes in Europe (5-2 Ma), is a sort of archive valuable not only to reconstruct the paleoclimatic environment in the Mediterranean, but also a great site for the study of biodiversity. The study area is included in a larger context of the geological evolution of the chain Dinaric-Hellenic, which involves most of the Balkan Peninsula. The chain is traditionally divided into four main areas tectono - stratigraphic that from west to east are as follows: (I) the area Adria deformed; (II) the ophiolite belt outside of Mirdita; (III) the area Pelagoniana-Korabi – Drina - Ivanjica; (IV) the area of Vardar. The study area is part of two major domains: the Korabi - Pelagoniano and the Mirdita ophiolite belt. To date, the hydrographic basins of lakes are shared by three countries: Albania, Greece and Macedonia. From the scientific point of view, this division has led over time to a lack of cooperation inter-state that did not allow a satisfactory hydrogeological characterization of the basins themselves. This thesis represents, therefore, an attempt to provide a first characterization of the waters belonging to Macedonian and Albanian side. In particular, the aim of this work focuses on the geochemical characterization and on  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values of surface waters and springwaters belonging to the basin of Lake Ohrid, part of Lake Prespa and the river Treska (western portion of the Republic of Macedonia). In order to reach this purposes 72 samples of waters, collected during 3 summer fieldtrip on 2012-2013 and 2014 were analyzed. The sampling sites were chosen with the aim to collect water from rivers flowing through the formations of the tectonic units of the study area. Moreover, the superficial water was collected, where possible, in the area closest to the source,

reflecting the chemistry closer to the characteristics of the aquifer, and in the downstream portion, the points of convergence with other minor courses, in order to highlight any changes on the chemistry and isotopic composition along river course. The water temperature, the pH, the conductivity and total alkalinity were measured directly on the field. Directly on the site of collection, it was also carried out some operations (such as filtration and filtration-acidification) required to stabilize the samples. The chemical and isotopic analyses of the water sample were carried out at the laboratories of the Institute of Geosciences and Earth Resources (IGG) CNR in PISA. In particular, the following parameters:

- major anions dissolved ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ),
- major cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ),
- dissolved metals (Fe, Mn, Cr, Ni),
- minor elements (Sr, Ba),
- monomeric silica
- water stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ).

The accuracy of the chemical data was tested by calculating the balance of positive and negative ions (Ionic Balance Error). In fact, water fulfills the principle of electroneutrality and is therefore always uncharged. For this work, the 68% of the analyzed samples showed an error of less than 4%, which is a tolerable value. Subsequently, through the analysis of basic descriptive statistics (through the use of statistical software 7.0), it was carried out a description of the chemical - physical characteristics of waters. The water classification was made through the use of the



diagram of comparison Langelier - Ludwig (LL), which highlights that most of the waters in the study area are classified as alkaline earthy - bicarbonate. The isotopic characterization of water was carried out through the diagram  $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ , which points out that the waters of Lake Ohrid and the two lakes Big and Small Prespa lie along Local Evaporation Line (LEL). The isotopic data also allowed to test the connection between the two karst lakes, Ohrid and Prespa. This is due to the isotopic data obtained in the sample points behind the main springs that border the eastern side of Lake Ohrid.



# 1. Introduzione

---

Il presente lavoro di tesi propone una caratterizzazione geochemica ed isotopica delle acque superficiali della porzione occidentale della Repubblica di Macedonia, con particolare interesse alle acque del bacino del lago di Ohrid, parte del lago Prespa e del fiume Treska.

Ad oggi i bacini idrografici dei laghi sono condivisi da tre paesi: Albania, Grecia e Macedonia. Dal punto di vista scientifico, questa divisione ha portato nel tempo ad una scarsa collaborazione inter - stato che non ha permesso negli anni una soddisfacente caratterizzazione idrogeologica dei bacini.

Questa tesi rappresenta dunque un tentativo di una completa analisi idrogeologica basata in gran parte sui dati del lato macedone e in piccola parte su alcuni prelievi nel versante occidentale del lago di Ohrid di pertinenza albanese. Tuttavia, considerando che oltre il 60% dei bacini dei laghi appartengono alla Macedonia, si può ritenere soddisfacente la nostra raccolta dati, e dunque che non vi sia una forte carenza di informazioni dal settore greco - albanese.

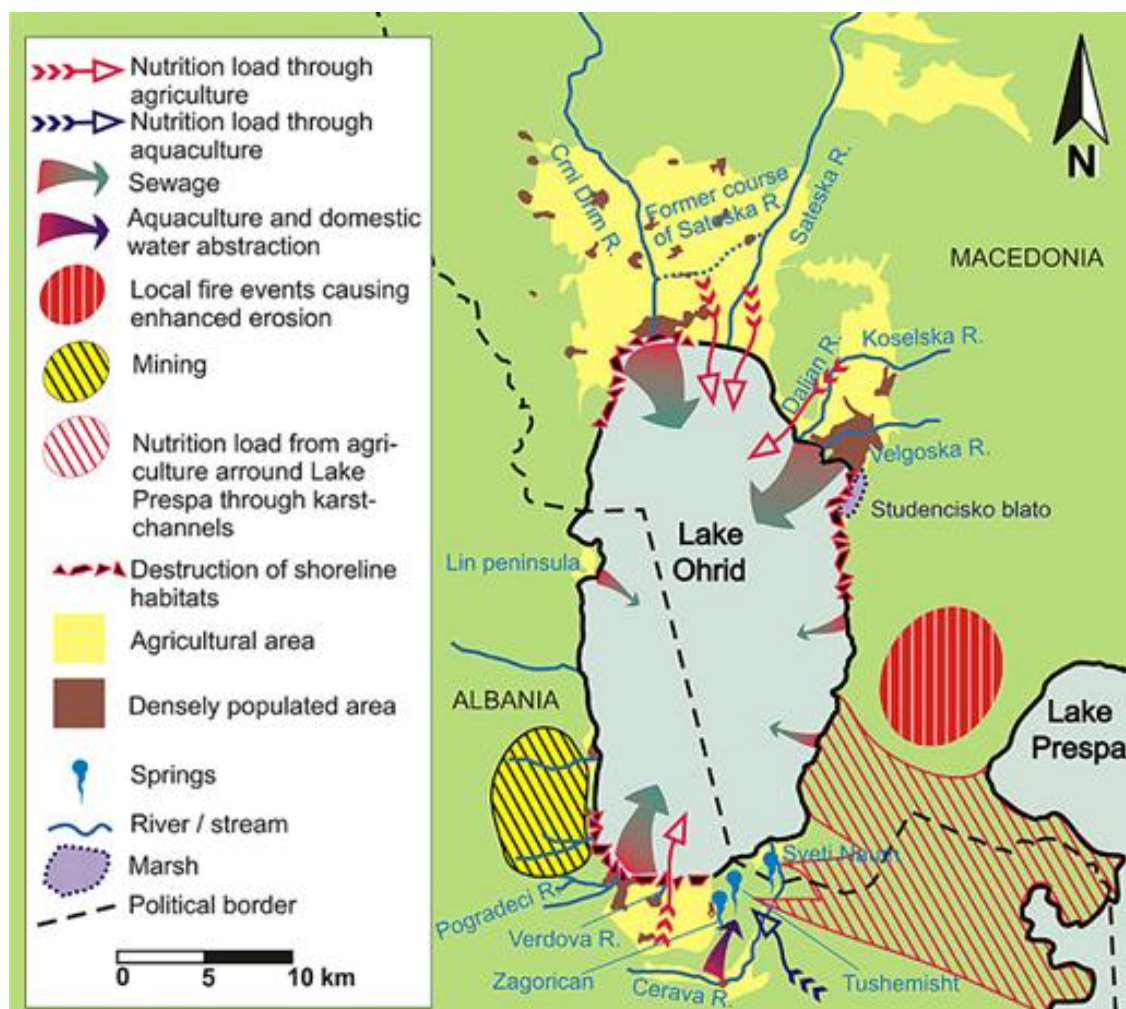
Il lago di Ohrid, uno dei più antichi laghi in Europa (2-5 Ma, Albrecht e Wilke, 2008), rappresenta un archivio prezioso non solo per ricostruire l'ambiente paleoclimatico all'interno del Mediterraneo, ma anche un ottimo sito per lo studio della biodiversità, in quanto sono presenti più di 200 specie endemiche descritte dal suo record sedimentario (Wagner et al., 2008b).

### 1.1. *Problematiche e valutazioni ambientali*

Situato in un contesto transfrontaliero sui Balcani, il Lago di Ohrid rappresenta uno dei principali hotspot per la biodiversità e il più antico al mondo per quanto riguarda il numero delle specie endemiche presenti (Albrecht e Wilke, 2008). Purtroppo, nel corso degli ultimi decenni, è stato sottoposto ad una crescente pressione antropica e a grandi cambiamenti socio - politici che hanno stravolto l'intero ecosistema della zona.

Le principali problematiche ambientali connesse al lago di Ohrid sono da imputare ad una cattiva gestione territoriale e alla mancanza di una vera e propria normativa che limiti l'abuso di certe sostanze come fertilizzanti e pesticidi. È ormai chiaro che i cambiamenti di uso del suolo, volti ad una agricoltura intensificata sono la principale causa di inquinamento e sono di grande importanza per l'equilibrio dell'intero ecosistema dei laghi, come in particolare su Ohrid. Oggi, l'uso intensivo di fertilizzanti e pesticidi influenzano direttamente il processo di eutrofizzazione del lago, infatti l'apporto di nutrienti di origine antropica da parte dei principali affluenti naturali del lago di Ohrid, come i fiumi Daljan, Velgoska, Sateska e Koselska sul lato macedone e fiumi Cerava, Pogradeci, e Verdova sul lato albanese costituiscono una minaccia al carattere oligotrofico del lago (Figura 1.1-1).

Figura 1.1-1 Distribuzione spaziale delle principali minacce intorno al lago di Ohrid. Da G. Kostoski et al., 2010.



In aggiunta, la maggior parte di questi fiumi scorrono attraverso zone popolate con sistemi di depurazione inesistenti o inefficienti e dove circa il 65% delle acque reflue è attualmente raccolta e trasportata all'impianto di trattamento Vranista (Avramoski et al., 2003, 2006).

Oltre alle problematiche ambientali connesse all'agricoltura si aggiungono altre legate al turismo, alla crescita della popolazione, allo sfruttamento della pesca e altri aspetti legati ai cambiamenti climatici.

## 1.2. *Importanza paleo - ambientale*

Posizionato sottovento della maggior parte dei vulcani italiani attivi durante il Quaternario, il lago di Ohrid contiene un record sedimentario che rappresenta un ottimo archivio di cenere vulcanica (Wagner et al., 2008; Vogel et al., 2010; Sulpizio et al., 2010). Dal momento che questi strati di Tephra possono essere identificati e, cosa più importante, correlati in base alle loro caratteristiche chimiche e morfologiche a eruzioni con età note, servono come importanti *marker* stratigrafici e cronologici.

Recenti studi sedimentologici sugli ultimi 130 ka hanno dimostrato che il lago di Ohrid rappresenta un sistema complesso che si è evoluto in un ambiente altamente variabile. Lindhorst et al., 2010, hanno suggerito che il lago, a causa dei cambiamenti climatici, ha subito nel passato importanti fluttuazioni del livello dell'acqua. Inoltre, studi pregressi hanno confermato anche una diminuzione statisticamente significativa ed allarmante del livello dell'acqua del vicino lago Prespa. È stato ipotizzato che dal 1985 al 1995 il livello dell'acqua nel lago Prespa è sceso di oltre 5 m.

## 1.3. *Condizioni climatiche attuali e loro interazioni politico - economiche: risorsa acqua*

Il clima che caratterizza la Macedonia, come in genere gran parte della regione balcanica, è influenzato da condizioni climatiche sia mediterranee che continentali. Tale assetto climatico è dovuto alla sua posizione nel bacino del mediterraneo: influenzata ad Ovest dalle condizioni umide del mar Adriatico, e procedendo verso Est dalle condizioni secche dovute alla presenza delle alte montagne e dalla topografia accidentata. Le precipitazioni sul paese sono generalmente irregolari, sporadiche e scarse, perciò la maggior parte del territorio risulta secca. Ne conviene dunque che i laghi di Ohrid e

Prespa rappresentano un'incredibile risorsa d'acqua per i paesi che le condividono. Infatti la regione del lago di Ohrid, grazie alla sua posizione all'interno del regime pluviometrico del Mediterraneo, riceve i più alti livelli di precipitazioni durante l'inverno e i più bassi durante l'estate. Per questo motivo, il lago viene sfruttato non solo per l'emungimento di acqua a scopi agricoli, ma anche per il suo potenziale idroelettrico. Il ministero dell'Economia macedone ha lanciato nel 2007 una gara internazionale per la costruzione di piccole centrali idroelettriche da 5 MW ciascuna. I siti in concessione sono 28, tra cui il fiume Crn Drim presente nella nostra area studio, ne rappresenta il secondo sia in termini di dimensione del bacino (3350 km<sup>2</sup>) che di produzione energetica. Si tratta di un progetto di più ampio respiro che mira alla realizzazione di piccoli impianti capaci di soddisfare il 10 per cento del fabbisogno energetico nazionale. In particolare il fiume Crn Drim, l'unico emissario che drena questo complesso sistema di laghi, viene sfruttato sia dalla Macedonia che dall'Albania. Rappresenta infatti per quest'ultima il principale fornitore di energia idroelettrica (tenendo presente che circa il 90% del fabbisogno energetico albanese è fornito dalle centrali idroelettriche).

#### *1.4. Finalità della tesi*

La presente tesi si pone come obiettivo finale la caratterizzazione geochimica ed isotopica delle acque della porzione occidentale della regione macedone. Nonostante le problematiche socio - politiche che hanno contraddistinto la Macedonia nel passato, impedendo una collaborazione scientifica tra i stati limitrofi Albania e Grecia, è stato possibile raccogliere 72 campioni che ci hanno permesso di delineare le principali peculiarità chimico - isotopiche delle acque macedoni.

Sono stati misurati in loco i fondamentali parametri chimico - fisici (alcalinità, pH, temperatura di acqua e conducibilità) ed analizzate, presso il Laboratorio Chimico dell'I.G.G. (Istituto di Geoscienze e Georisorse) del C.N.R. di Pisa, le concentrazioni di Cloruri, Solfati, Sodio, Potassio, Calcio, Magnesio, Nitrati, seguendo le direttive impartite dalle più appropriate metodiche analitiche. I risultati delle varie analisi sono stati quindi opportunamente riportati in tabelle e sono stati costruiti i diagrammi classificativi di Langelier - Ludwig, i ternari ed i binari, in modo da definire la facies idrochimica a cui appartengono le acque campionate. I calcoli effettuati per l'analisi delle statistiche di base sono stati svolti tramite il software Statistica 7.0.



## 2. Idrologia isotopica

---

### 2.1. *Cenni di geochimica degli isotopi stabili*

Tra la fine degli anni '40 e l'inizio degli anni '50 è stata sviluppata una nuova branca della geochimica riguardante la determinazione dei rapporti di abbondanza degli isotopi di diversi elementi in numerosi composti. La distribuzione e l'abbondanza degli elementi in natura sono in relazione alle loro caratteristiche chimico - fisiche che, a loro volta, dipendono dalle strutture atomiche e quindi, in ultima analisi, dalle configurazioni elettroniche e nucleari. Le abbondanze relative degli isotopi di un certo elemento, in due o più composti in equilibrio termodinamico tra loro, hanno variazioni misurabili dei rapporti tra i prodotti e i reagenti; questo a seguito dei processi fisici e chimico - fisici che creano un certo grado di selettività isotopica legata, essenzialmente, alla differenza di massa. Durante un qualunque processo chimico - fisico, gli isotopi con numero di massa minore prendono parte alle reazioni più velocemente di quelli con numero di massa maggiore, creando così un frazionamento isotopico dell'elemento di partenza. A causa di una oggettiva difficoltà nel determinare accuratamente le abbondanze isotopiche assolute, è sufficiente la conoscenza delle abbondanze relative degli isotopi rispetto al rapporto isotopico determinato in una sostanza standard di riferimento. L'unità di misura  $\delta$  esprime queste differenze e viene solitamente indicata in parti per mille:

$$\delta = \frac{(R_{\text{campione}}) - (R_{\text{standard}})}{R_{\text{standard}}} * 1000$$

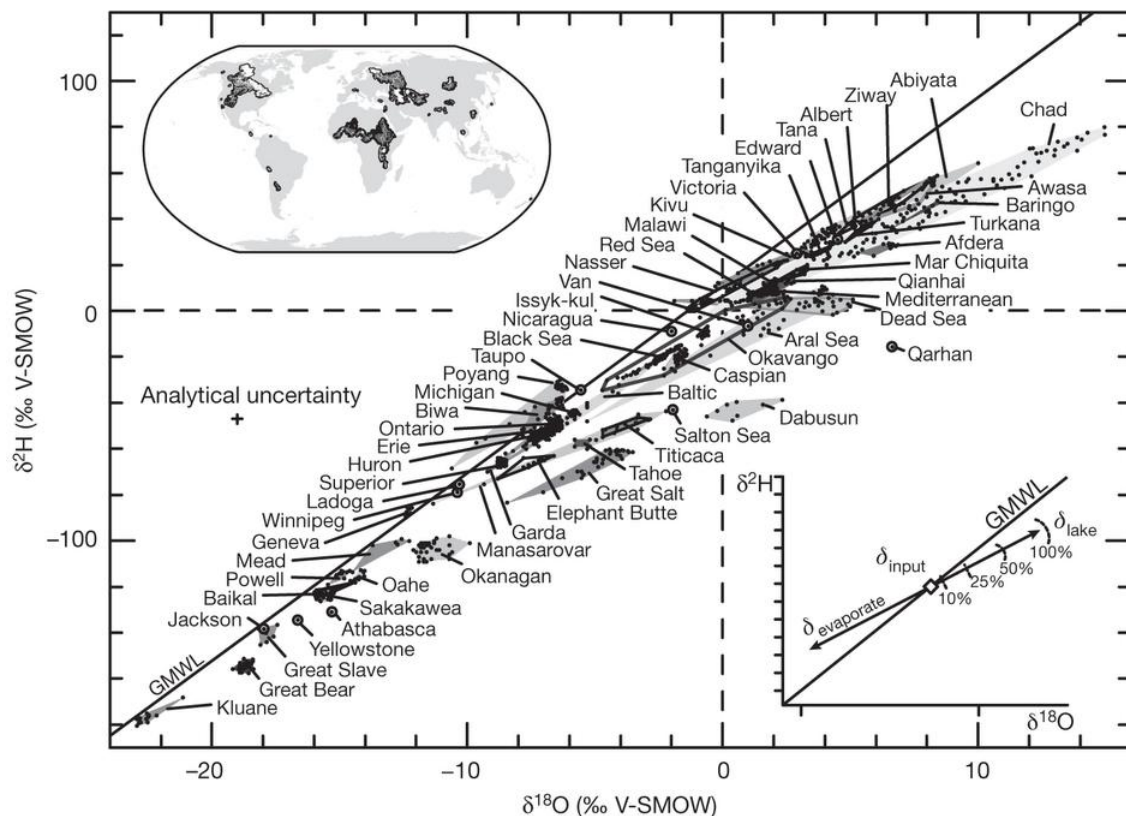
dove R denota il rapporto tra l'isotopo più pesante (generalmente il meno abbondante) e quello più leggero (più abbondante). Il delta ( $\delta$ ) rappresenta così la composizione

isotopica di un campione, cioè la differenza in parti per mille del rapporto isotopico nel campione rispetto allo stesso rapporto nello standard. I valori negativi evidenziano che l'isotopo pesante è impoverito nel composto in esame rispetto allo standard di riferimento. Con il termine standard isotopico s'intende un composto di riferimento a composizione isotopica nota ed accettata da tutti i laboratori di geochimica isotopica. Lo standard accettato per le analisi isotopiche dei campioni d'acqua è lo V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), ovvero una miscela di diversi campioni di acqua oceanica distillata. I suoi rapporti isotopici D/H e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  corrispondono, per definizione, a quelli medi ponderati dell'acqua oceanica, la cui composizione isotopica si considera essere abbastanza uniforme (Craig, 1961). La scelta di questo standard di riferimento è legata al fatto che l'acqua oceanica rappresenta circa il 98% dell'acqua esistente sulla crosta terrestre e la sua composizione isotopica media è molto vicina a quella di tutta l'acqua del globo; inoltre gli oceani ed i mari sono il punto di partenza e di arrivo di ogni ciclo idrologico importante (Craig & Gordon, 1965). Le acque meteoriche, risultando impoverite in isotopi pesanti, forniscono invece valori isotopici negativi. Riportando su un grafico la composizione isotopica media annua ponderata delle precipitazioni ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ ) contro la temperatura media annua si verifica un'ottima correlazione lineare tra questi due parametri. Per questa ragione la composizione isotopica delle precipitazioni meteoriche (pioggia, neve o grandine) complessivamente si allineano su una retta. Tale relazione fu osservata per la prima volta nel 1953 da Friedman; successivamente nel 1961 Craig definì la cosiddetta GMWL (Global Meteoric Water Line), una relazione che caratterizza le condizioni all'equilibrio esistenti fra il  $\delta^{18}\text{O}$  e il  $\delta\text{D}$  e che lega la composizione isotopica delle acque meteoriche a livello mondiale:

$$\delta D = b \delta^{18}O + a \text{ (Craig, 1961)}$$

dove  $b$  e  $a$  hanno un valore medio su scala terrestre rispettivamente di 8 e 10‰. (Craig, 1961; Dansgaard, 1964), (Figura 2.1-1).

Figura 2.1-1 Biplot  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  dei dati isotopici delle precipitazioni campionate in diversi punti delle aree continentali.



Bisogna tenere in considerazione che la GMWL è una relazione a carattere globale e che non sempre è valida a livello locale. Fanno infatti eccezione a questa regola le acque sottoposte ad evaporazione che, pur mantenendo la correlazione lineare fra  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ , hanno però un valore di " $b$ " compreso solitamente entro 4 e 6‰ e un valore di " $a$ " prossimo allo zero o negativo: questo avviene spesso per le acque lacustri o per le precipitazioni scarse in climi aridi che evaporano parzialmente durante la caduta. Il coefficiente angolare corrisponde esattamente al rapporto tra i fattori di arricchimento dell'idrogeno e dell'ossigeno nel processo di condensazione; ovvero che tale processo si

verifica normalmente in condizioni d'equilibrio isotopico pur presentando delle eccezioni. Il valore di +10 è definito "eccesso di deuterio". Questo parametro isotopico di secondo ordine, definito da Dansgaard (1964), riflette la deviazione di un campione d'acqua (precipitazione) dalla retta delle acque meteoriche. I valori di "d" variano a causa dei fenomeni cinetici che hanno luogo durante i processi di evaporazione e condensazione nel ciclo dell'acqua, fornendo ulteriori informazioni altrimenti non disponibili dai soli profili di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ . L'intercetta della GMWL non è mai pari a 0, quindi la linea meteorica globale non intersecherà mai  $\delta^2\text{H}=0$  e  $\delta^{18}\text{O}=0$  che è la composizione dell'acqua oceanica media (V-SMOW, Vienna Standard Mean Ocean Water). Questo a causa dell'arricchimento cinetico in deuterio durante l'evaporazione dall'oceano (pari al 10‰ nel caso della GMWL) ad un'umidità relativa media dell'85%. Maggiore è l'umidità, più piccola sarà la variazione in  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  nel corso dell'evaporazione. Durante l'evaporazione dalla superficie dell'acqua il frazionamento cinetico, che privilegia le molecole  $\text{HD}^{16}\text{O}$  (con una maggiore velocità di diffusione) rispetto alla  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , va ad aggiungersi al frazionamento all'equilibrio che porta a un impoverimento in isotopi pesanti dovuto alla diversa pressione di vapore delle diverse specie isotopiche. In presenza di un forte mescolamento delle acque superficiali (a causa della velocità dei venti) o quando l'umidità relativa aumenta (riducendo la velocità d'evaporazione) o quando la temperatura dell'acqua superficiale diminuisce (riducendo anch'essa la velocità d'evaporazione), l'effetto cinetico è minore e i valori dell'eccesso di deuterio nella massa di vapore, e conseguentemente nelle precipitazioni, saranno minori (Merlivat e Jouzel 1979).

Se per un dato insieme di acque, come ad esempio le precipitazioni in una certa località, oppure le acque sotterranee di una regione, si pone “b”=8, “a” rappresenta allora il cosiddetto «eccesso di deuterio» dell'insieme, che è indicato con la lettera “d”:

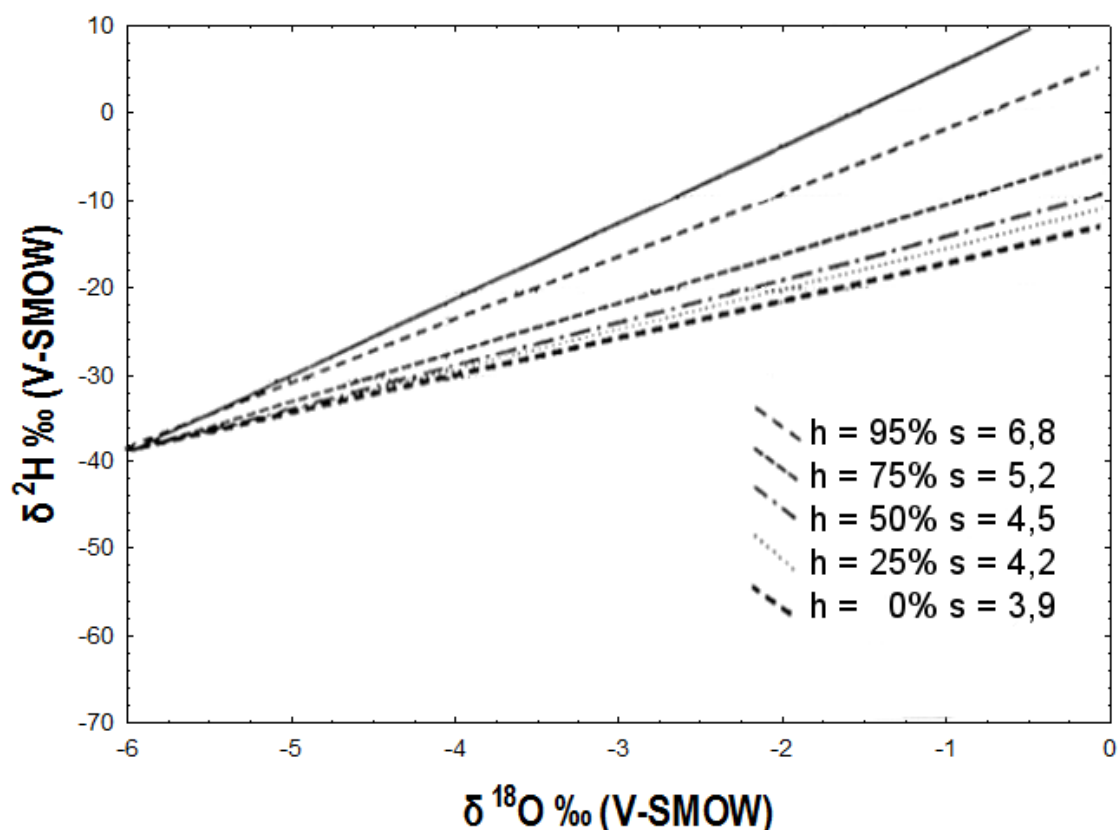
$$d = \delta D - 8\delta^{18}O$$

Come già detto, “d” ha un valore medio mondiale di 10‰, ma può variare localmente di 10 - 15‰ in più o in meno. Per esempio, “d” cresce in modo abbastanza regolare da ovest a est nelle precipitazioni nelle stazioni mediterranee e raggiunge il valore di 22‰ a Ber Dagan in Israele (Gonfiantini, 1982). L'eccesso di deuterio rappresenta in ultima analisi una misura delle condizioni di disequilibrio isotopico nel quale il vapore d'acqua atmosferico si forma per evaporazione dal mare, disequilibrio che è relativamente più pronunciato nel Mediterraneo orientale dove il clima è più secco (Gat e Carmi, 1970). Si ritiene infatti che l'eccesso di deuterio dipenda principalmente dall'umidità dell'atmosfera sopra i mari e gli oceani, e venga ad acquistare così un significato climatologico (Gonfiantini, 1982).

Come è noto, le variazioni dei rapporti  $^{18}O/^{16}O$  e D/H nelle acque naturali sono prodotte soprattutto dai processi di evaporazione e di condensazione. Il vapor d'acqua ha un contenuto in isotopi pesanti sensibilmente inferiore a quello del liquido da cui trae origine, poiché le specie isotopiche  $HD^{16}O$  e  $H_2^{18}O$  sono meno volatili di  $H_2^{16}O$ . Per la stessa ragione, nel processo di condensazione la fase liquida prodotta è arricchita in isotopi pesanti rispetto al vapore residuo. C'è tuttavia una differenza fondamentale nel modo con cui i processi di evaporazione e di condensazione avvengono in natura: mentre il primo avviene in condizioni di sostanziale disequilibrio termodinamico e dove dominano i processi di tipo cinetico (quindi in condizioni solitamente di umidità relativa dell'atmosfera

significativamente inferiore al 100%), il processo di condensazione occorre invece all'equilibrio, cioè quando l'umidità relativa è pari al 100%: il vapore atmosferico deve infatti raffreddarsi fino a raggiungere la saturazione prima di poter dar luogo alla formazione di una fase condensata. Le acque prodotte da evaporazione con umidità minore del 100%, sono caratterizzate da rapporti isotopici con pendenza minore di quella delle acque di precipitazione. A 25°C, la pendenza delle linee delle acque evaporate varia tra 3,9 (umidità 0%) e 6,8 (umidità 95%) mentre quando l'evaporazione avviene a condizioni di umidità prossime al 100%, il frazionamento cinetico diventa trascurabile e la pendenza della retta è prossima a 8 (evaporazione all'equilibrio) (Figura 2.1-2).

Figura 2.1-2 Arricchimento isotopico dell'acqua in evaporazione in funzione dell'umidità relativa (modificato da Gonfiantini, 1986).



Le precipitazioni mostrano invece variazioni isotopiche molto ampie. Stadi successivi di raffreddamento e di condensazione del vapore atmosferico, con rimozione almeno

parziale dal sistema della fase condensata prodotta in ogni stadio, danno origine a precipitazioni sempre più impoverite in isotopi pesanti. Solitamente questo porta a stabilire, almeno nelle regioni delle medie latitudini una correlazione positiva fra temperatura e composizione isotopica (Dansgaard, 1964). Dalla dipendenza dalla temperatura derivano anche altri effetti sulla composizione isotopica delle precipitazioni, e cioè le variazioni stagionali (le piogge estive hanno un contenuto in isotopi pesanti più elevato delle piogge invernali), la variazione con l'altitudine (i valori si diminuiscono con l'aumentare della quota) e con la latitudine (alle alte latitudini si hanno valori più negativi), gli effetti di quantità (le piogge più abbondanti sono impoverite in isotopi pesanti) e di continentalità (il contenuto in isotopi pesanti diminuisce allontanandosi dal mare, cioè dall'origine del vapore atmosferico), (Gonfiantini, 1982). Una volta definita l'origine delle precipitazioni che danno luogo all'infiltrazione delle acque in un determinato acquifero, è possibile passare alla caratterizzazione della origine delle acque stesse all'interno del bacino di alimentazione. Ci sono due caratteristiche importanti che rendono gli isotopi stabili molto utili come traccianti dei cicli idrogeologici e cioè: a) la differente composizione isotopica di acque provenienti da diverse origini geografiche (principalmente altezze differenti) o natura idrologica, e b) la conservazione del contenuto isotopico dell'acqua nei corpi idrici sotterranei (Gat e Dansgaard, 1970). Inoltre, le acque meteoriche che si infiltrano nel sottosuolo a differente quota o distanza dal mare, che si originano in stagioni differenti e che hanno seguito diverse modalità di circolazione sotterranea hanno generalmente una differente composizione isotopica. A differenza di molti traccianti chimici, i traccianti isotopici possono essere considerati "conservativi". Infatti le interazioni a seguito di processi organici ed inorganici che l'acqua subisce durante l'infiltrazione e il

movimento sotterraneo e/o superficiale hanno un effetto trascurabile sui rapporti isotopici delle acque. Questo è vero soprattutto per gli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno dell'acqua.

## *2.2. Studi pregressi sugli isotopi stabili del settore occidentale della Macedonia*

A fronte dei pochi dati isotopici raccolti nell'arco delle campagne estive del 2012 – 2013 - 2014, è stato necessario includere nelle analisi i dati pubblicati da Anovski et al., 2001; Matzinger et al., 2006 e Leng et al., 2013.

Lo studio pubblicato da Anovski et al., 2001 è il risultato di una raccolta dati che va dal 1986 al 2000. Si tratta di un progetto regionale RER/8/008 dal titolo “Study of Prespa Lake Using Nuclear and Related Techniques”, che si pone come obiettivo principale quello di fornire una base scientifica per una gestione ambientale del lago di Prespa. I campioni sono stati infatti prelevati principalmente nelle acque del Grande e Piccolo Prespa, sia nei territori greci, albanesi e macedoni. A tal scopo, data la condivisione delle acque del lago, la cooperazione tra studiosi dei rispettivi paesi era l'unico modo per fornire i dati necessari per una migliore comprensione sulla qualità delle acque del lago di Prespa e la sua connessione idrogeologica con il lago di Ohrid. I risultati delle analisi di laboratorio dei campioni analizzati e riportati nella pubblicazione di Anovski definiscono valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  rispettivamente compresi tra -10,50 e -0,78‰ e tra -68,50 e -16,68‰, risultando ben descritti dalla retta meteorica locale con eccesso di deuterio di “+14”. Va preso in considerazione che i dati sulle precipitazioni sono il risultato della media delle



composizioni isotopiche dal 1986 al 2000 e che la LML di Anovski è stata tracciata prendendo in considerazione i valori medi pesati fino al 1986 di 5 stazioni.

Lo studio pubblicato da Matzinger et al., 2006, relativo alle composizioni isotopiche delle principali sorgenti che circondano il lago di Ohrid (Figura 2.2-1), si pone come obiettivi lo sviluppo di metodi per la gestione delle sorgenti subacquee e la descrizione delle caratteristiche fisico - chimiche delle sorgenti con la prospettiva di valutarne l'importanza nell'intero ecosistema. Tra le principali sorgenti analizzate ci sono St. Naum, Tushemishti, Biljani, Kaneo, Kalista e Korita. Da questo studio è emerso che le composizioni isotopiche di queste sorgenti si ripetono circa similmente dal 1977 (Figura 2.2-2).

*Figura 2.2-1 Ubicazione delle principali sorgenti che circondano il lago di Ohrid. Nel disegno di destra viene presentato un ingrandimento delle numerose sorgenti del monastero di St. Naum.*

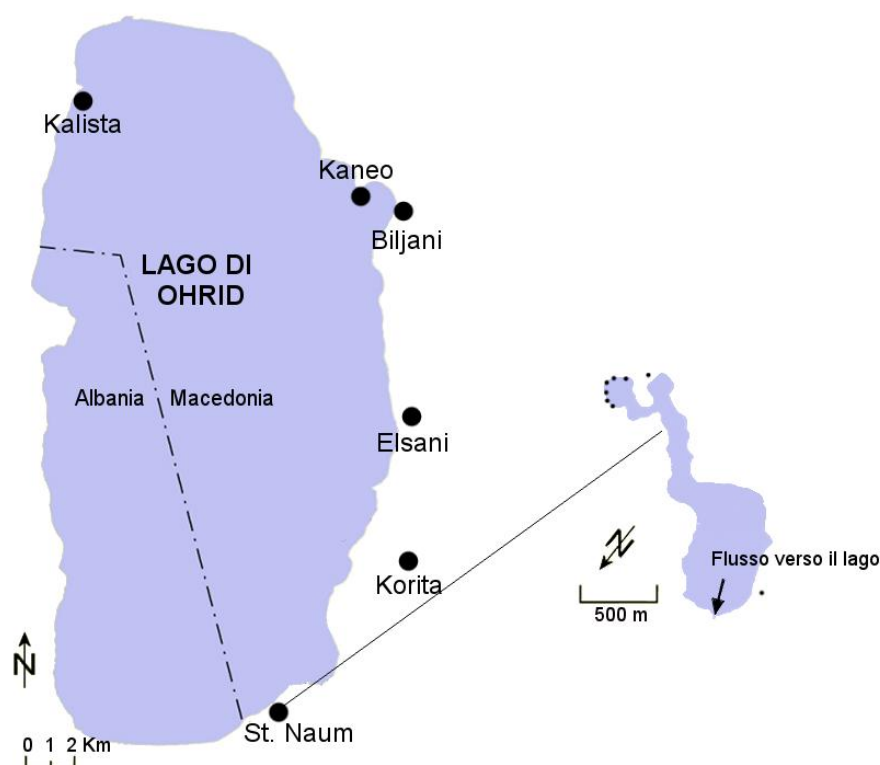


Figura 2.2-2 Confronto dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  misurati nell'arco degli anni 1977 - 2006. Matzinger et al., 2006.

Spring	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]				$\delta\text{D}$ [‰]			
	Kunz <sup>a</sup>	Matzinger <sup>b</sup>	IAEA <sup>c</sup>	Anovski <sup>d</sup>	Kunz <sup>a</sup>	Matzinger <sup>b</sup>	IAEA <sup>c</sup>	Anovski <sup>d</sup>
Biljani	-9.8	-10.9	-10.1	-9.7	-69.7	-65.4	-68.5	-68.7
Korita	-9.9	-10.2	-10.5 <sup>e</sup>		-64.5	-66.7	-65.2 <sup>e</sup>	
St. Naum	-6.9 <sup>f</sup>	-6.2	-6.8	-6.2	-43.2 <sup>f</sup>	-41.9	-49.1	-50.3
Elšani	-9.3			-9.9	-67.2			-68.2

<sup>a</sup> data from this study

<sup>b</sup> data from Matzinger et al. (2006a), measured in 2003 and 2002

<sup>c</sup> data from GNIP (2004), measured between 1985 and 2002

<sup>d</sup> data from Anovski et al. (1980), measured in 1977 and 1978

<sup>e</sup> from a site called "Galichica Spring". Site Korita is also located in the Galichica mountain range.

<sup>f</sup> "Spring 1" at St. Naum

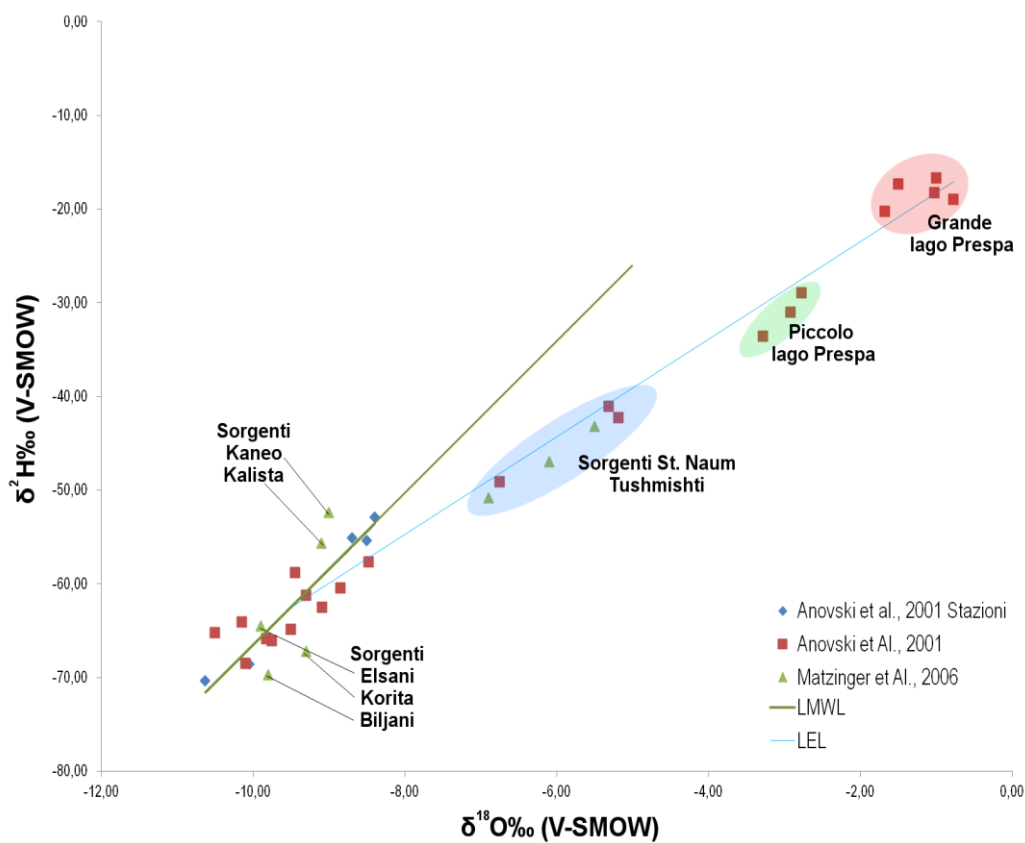
Inoltre per comprendere il trasferimento delle acque dal lago di Prespa al lago di Ohrid, Matzinger et al., hanno misurato in diversi campioni raccolti nel Lago di Prespa e nelle sorgenti ubicate nel lago di Ohrid, diversi traccianti e sostanze nutrienti utilizzando la seguente equazione:

$$rPR = 100 \times \frac{CSN - CPS}{CPR - CPS}$$

Dove rPR (%) è il contributo delle acque del Prespa e C (mg m<sup>-3</sup>) è la concentrazione dei traccianti a St. Naum (SN), Prespa (PR) e delle precipitazioni (CPS). Da questo studio è emerso che le acque di sorgente nella zona di St. Naum sono alimentate in metà parte dal lago di Prespa, e dall'altra dalle precipitazioni. Tuttavia i contributi relativi possono variare tra le diverse sorgenti di questa zona.

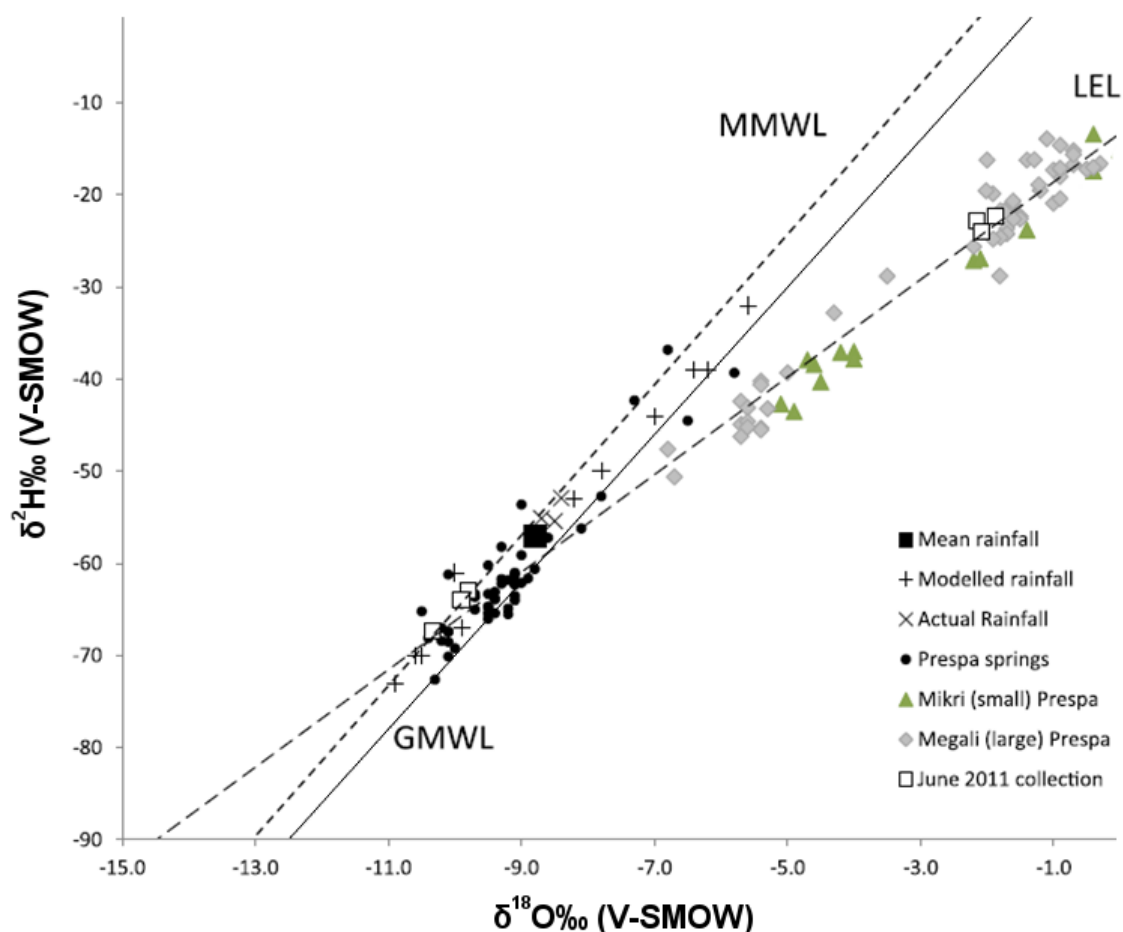
I risultati degli studi di Anovski et al., 2001 e di Matzinger et al., 2006 sono plottati nel grafico binario  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  (Figura 2.2-3).

Figura 2.2-3 Diagramma binario ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ ) dei risultati isotopici pubblicati negli studi di Anovski et al., 2001 e Matzinger et al., 2006.



La raccolta dati pubblicata da Leng et al., 2013 è basata principalmente sui campionamenti tra i periodi 1984 - 2011 sulle acque dei due laghi Prespa (Grande e Piccolo Prespa). Lo studio si è posto come principale obiettivo la comprensione della variabilità climatica e idrologica nel Mediterraneo attraverso lo studio dei sedimenti del lago di Prespa registrati nell'ultimo ciclo glaciale. Dal punto di vista isotopico, è emerso che i due laghi presentano circa la stessa composizione isotopica dal 1984, con valori di  $\delta^{18}\text{O}$  tra +1 e -7‰, e  $\delta^2\text{H}$  tra -13 e -47‰ (Figura 2.2-4).

Figura 2.2-4 Diagramma binario ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ ) dei risultati pubblicati nel lavoro di Leng et al., 2013.



L'integrazione delle raccolte dati pubblicate negli articoli sopra descritti con i nostri campionamenti ci ha permesso sia di conoscere i coefficienti (eccesso di deuterio) della retta meteorica locale (LMWL), sia di approfondire le informazioni sulle composizioni isotopiche dei due laghi Prespa. La conoscenza delle composizioni isotopiche del lago Grande Prespa e delle principali sorgenti che costeggiano il versante occidentale dei monti Galicica, è infatti necessaria per verificare la connessione carsica con il vicino lago di Ohrid.

### 3. Inquadramento geografico

---

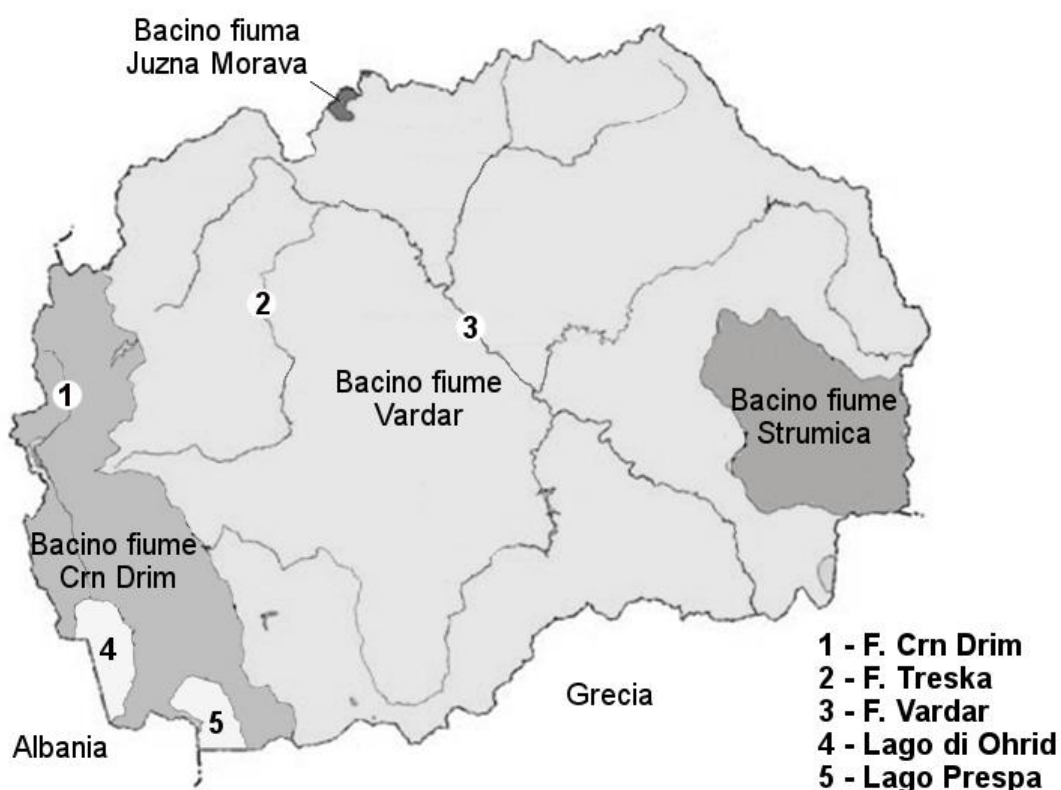
Questo lavoro di tesi ha focalizzato l'attenzione sulla porzione Sud - occidentale della Repubblica di Macedonia, uno Stato della penisola balcanica meridionale nota anche come FYROM (*Former Yugoslav Republic of Macedonia*). La regione confina ad Ovest con l'Albania, ad Est con la Bulgaria, a Nord con la Serbia e il Kosovo e a Sud con la Grecia. Il paese non ha sbocchi sul mare, ed è geograficamente ben definito da una valle centrale formata dal fiume Vardar e delimitata lungo i suoi confini da catene montuose. Le cime raggiungono facilmente i 2000m. Ad Ovest troviamo i monti Šar, appartenenti al gruppo Korabi - Pelagoniano, mentre ad Est troviamo la catena montuosa Osogovo - Belasica, facente parte del massiccio Serbo – Macedone – Rodope (Figura 3.1-1). I fiumi fluiscono verso tre differenti mari: l'Egeo, l'Adriatico e il mar Nero.

*Figura 3.1-1 Carta della geografia fisica della Macedonia.*



Il bacino che raccoglie le acque dei fiumi che sfociano nell'Egeo è il più ampio. Copre l'87% del territorio della Repubblica, circa 22075 km<sup>2</sup>. Il Vardar è il maggior fiume di questo bacino, drena l'80% del territorio, e la sua valle gioca un ruolo importante nell'economia e nella rete di comunicazioni del paese. Lo Strumica drena il restante 20%, andando ad alimentare il fiume Strimone in Bulgaria. Il fiume Crn Drim o Black Drim, che si origina dal lago di Ohrid, sfocia nell'Adriatico, drenando un'area di circa 3320 km<sup>2</sup>, circa il 13% del territorio nazionale. Il fiume Juzna Morava o South Morava drena un'area di soli 37 km<sup>2</sup> in territorio Macedone, si unisce al Danubio che infine sfocia nel mar Nero (Figura 3.1-2).

*Figura 3.1-2 Superficie dei principali bacini fluviali della Macedonia. Immagine tratta da 'SOER Common environmental theme from Macedonia, the former Yugoslavian Republic of Macedonia'.*



Benché sia un paese senza sbocchi sul mare, la Macedonia possiede tre grandi laghi naturali che condivide con altri stati confinanti: il lago di Ohrid, il lago Prespa e il lago Dorjan. Basti pensare che su una superficie totale della nazione pari a 25333 km<sup>2</sup> (poco più grande del Piemonte), circa 857 km<sup>2</sup> sono di acque interne. Questi tre laghi vengono considerati tra i più antichi d'Europa, il che li rende oggetto di studio per molte discipline, dalla paleoclimatologia alla biologia, nonché importanti riserve naturali tutelate dalla comunità internazionale. Costituiscono inoltre uno dei principali poli di attrazione turistica della Macedonia e degli altri stati confinanti.

### 3.1. *Lago di Ohrid (40°54'N – 41°10'N ; 20°38'E – 20°48'E)*

Il lago di Ohrid (Figura 3.2-1), uno dei maggiori laghi della penisola balcanica è considerato uno dei più antichi della Terra (Salemaa, 1994; Albrecht and Wilke, 2008). Appartiene per circa due terzi alla Repubblica di Macedonia e per il resto all'Albania. Il lago è situato ad un'altitudine di 695 m s.l.m., con una lunghezza di 30 km e una larghezza di 15 km, si estende su una superficie di 360 km<sup>2</sup>. Il punto più profondo è situato nella parte Sud - orientale, che presenta una profondità dell'acqua di 289m. La profondità media dell'acqua è 151 m, che comporta un volume totale di 50,7 km<sup>3</sup> (Matzinger et al., 2006). I rilievi che circondano il lago di Ohrid fanno parte della catena montuosa dei monti Šar: I monti Mokra - Jablanica - Belica si estendono in direzione NNW - SSE e costituiscono il fianco occidentale del lago di Ohrid, trovandosi parzialmente in territorio albanese. Diverse cime superano l'altezza dei 2000 m. Le pendici orientali del monte Mokra scendono ripidamente verso la superficie del lago, mentre le pendici orientali dei monti Jablanica - Belica scendono verso la valle del Black

Drin. Il monte Karaorman si trova a settentrione del lago di Ohrid, le sue pendici scendono gradualmente verso la piana di Struga. Il massiccio montuoso Galicica – Petrina - Mali-i-thate si estende in direzione Nord - Sud separando il lago Ohrid dal lago Prespa. Il punto più alto della Galicica del territorio della Repubblica Macedonia è 2255 m. Ci sono circa 40 corsi d'acqua che alimentano il lago di Ohrid (23 sul lato albanese, e 17 sul lato macedone). La maggior parte di essi contengono solo piccole quantità di acqua durante il periodo estivo e sono quasi completamente asciutti (Jordanoska et al., 2012). I principali fiumi che alimentano il lago sono il Koselka, a Nord - Est del lago, con una lunghezza di 32,3 km, il Cerava, che scorre in gran parte su territorio albanese, e il Sateska, a nord del lago, con una lunghezza di 39,8 km. Quest'ultimo era originariamente un affluente del Crn Drim, l'unico fiume che drena il lago, ma è stato poi deviato all'interno del lago nel 1962, per drenare le paludi che erano presenti e per incrementare il potenziale idroelettrico del lago di Ohrid (Jordanoski et al., 2012). Si trovano infatti nella città di Struga le chiuse della diga del lago. L'idrografia rivela chiaramente il carattere carsico del lago di Ohrid. Molte delle sorgenti superficiali, in particolare sul lato Sud - Est e Sud del lago di Ohrid, sono alimentate dal vicino lago di Prespa, e dalle precipitazioni che cadono sulla catena montuosa che filtra attraverso le rocce carsiche e le miscela con le acque provenienti dal lago di Prespa (Anovski et al., 1980; Eftimi e Zoto, 1997; Matzinger et al., 2006a; Amataj et al., 2007; Popovska e Bonacci, 2007). Il lago è drenato dal fiume Crn Drim o Black Drim, che entra poi in territorio albanese, dove si unisce al White Drim, che nasce invece in Kosovo, per sfociare infine nell'Adriatico. In prossimità di Globochica il Crin Drim origina l'omonimo bacino artificiale per lo sfruttamento idroelettrico. La popolazione di questa regione è concentrata nelle valli costiere e intorno al lago. Le città principali sulla costa



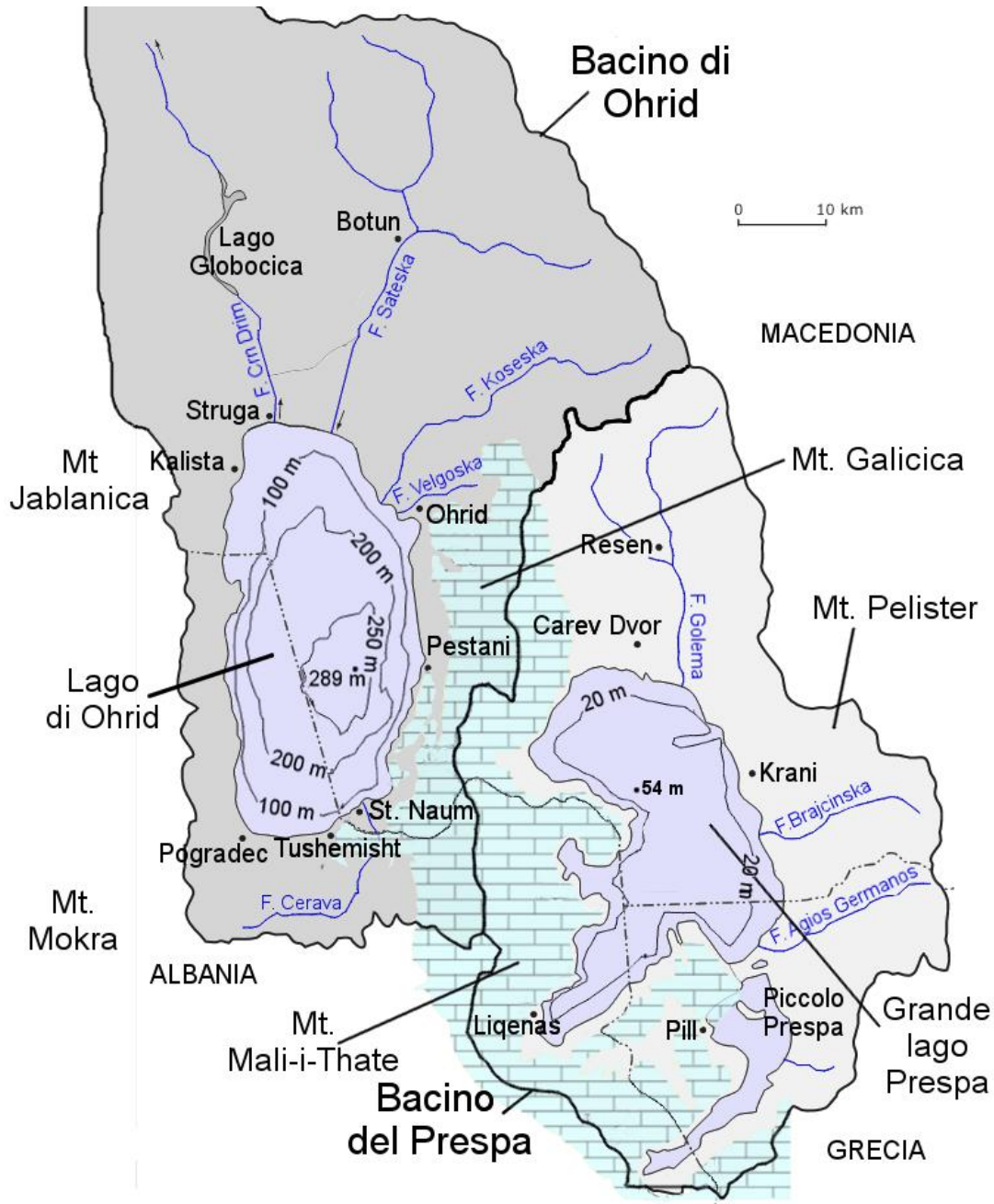
macedone sono Ocrida (Ohrid) e Struga mentre il centro più importante della parte albanese è la città di Pogradec.

### 3.2. *Lago di Prespa (41°00'N - 40°41'N ; 20°54'E - 21°07'E)*

Il vicino lago di Prespa (Figura 3.2-1), separato dal lago di Ohrid dal massiccio montuoso calcareo Galicica, è composto da due laghi, il Grande Prespa e il Piccolo Prespa, separati da un istmo. Il Grande Prespa è condiviso da tre stati, Albania Grecia e Repubblica di Macedonia, mentre il Piccolo Prespa è condiviso solamente fra Albania e Grecia. Su un'area superficiale totale di 259 km<sup>2</sup>, 176,3 km<sup>2</sup> appartengono alla Repubblica di Macedonia, 46,3 km<sup>2</sup> appartengono all'Albania, e 36,4 km<sup>2</sup> alla Grecia. È il lago tettonico più elevato nella regione balcanica, trovandosi ad un'altitudine di 853 m. L'estensione totale del bacino idrografico è di 1046 km<sup>2</sup>. La lunghezza totale del lago è 43,3 km, e la larghezza è 16,4 km. La massima profondità del lago è 52,4 m, ben minore di quella di Ohrid, ed il volume totale del lago è 4,8 km<sup>3</sup> (Matzinger et al., 2006, Albrecht e Wilke, 2008). Il lago è circondato da montagne boschive: il Pelister a Nord - Est (2601 m s.l.m.), i monti Galicica (2288 m s.l.m.) a Nord - Ovest, che lo separano dal lago di Ohrid, e lo Sfika (1741 m s.l.m.) a Sud - Est. Ci sono quattro isole all'interno del lago: due nella parte greca del Piccolo Prespa, e Golem Grad e Mali Grad entrambi nel Grande Prespa, rispettivamente nella parte macedone e albanese. Il lago Prespa è alimentato da alcuni corsi d'acqua, il principale dei quali, il Golema, si immette nella parte Nord del lago, e due minori, il Brajcinska e l'Agios Germanos, si immettono nella parte orientale. Il lago non è drenato da alcun fiume, ma alimenta il lago di Ohrid con le sue acque che fluiscono

attraverso i monti intensamente carsificati che li separano (Anovski et al., 1980; Eftimi e Zoto, 1997; Matzinger et al., 2006a; Amataj et al., 2007; Popovska e Bonacci, 2007).

*Figura 3.2-1 Rappresentazione schematica dei principali corsi d'acqua e rilievi montuosi che circondano i laghi di Ohrid e Prespa e loro relative batimetrie.*



### 3.3. *Clima*

Come risultato della sua posizione geografica e della sua topografia accidentata, il clima macedone ha caratteristiche sia continentali che mediterranee, essendo influenzato

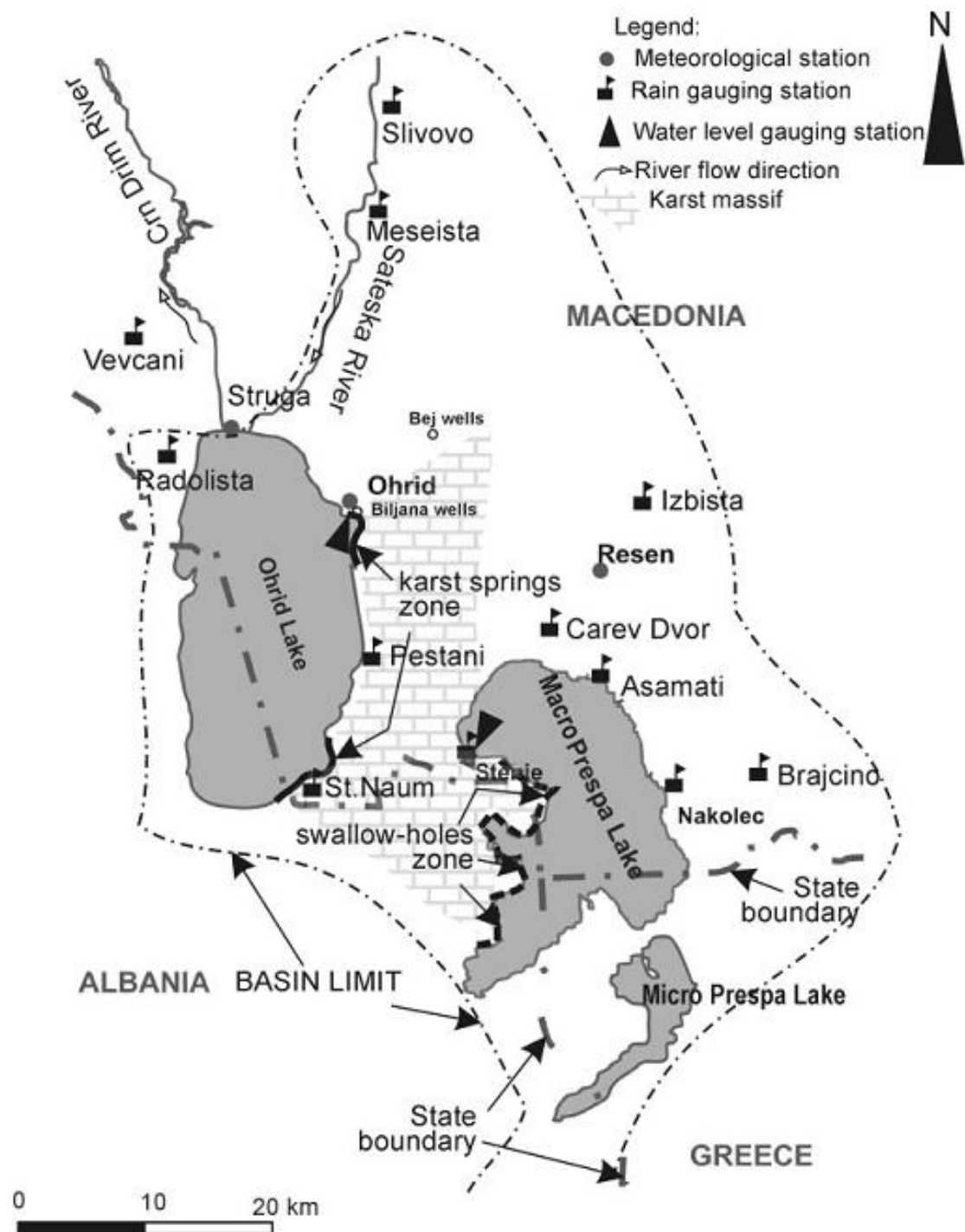
dai vicini bacini del mar Mediterraneo e del mar Nero. Temperature, precipitazioni, pressione atmosferica, venti e umidità variano significativamente e influenzano il regime generale delle acque. I periodi secchi e caldi predominano (estate - autunno), e non è raro che le temperature superino i 40°C, specialmente nelle pianure lungo il fiume Vardar. I periodi freddi sono generalmente corti, e gli inverni, sebbene moderati, possono essere abbastanza rigidi (IPARD, 2013). Le nevicate durante l'inverno sono comuni e a volte abbondanti. In inverno un vento proveniente da Nord - Ovest simile al nostro maestrale, il *vardarac*, discende dalle montagne incanalandosi nelle valli della Macedonia, specialmente nella valle del Vardar, da cui prende il nome. Le precipitazioni sul paese sono generalmente irregolari, sporadiche e scarse, perciò la maggior parte del territorio è secco. Il periodo con piovosità maggiore va da Ottobre a Dicembre, mentre la piovosità minore si registra da Marzo a Maggio. Una tipica caratteristica mediterranea sono le piogge brevi e intense che causano erosione del suolo, frane e alluvioni locali (IPARD, 2013). Il clima nella regione dei laghi, così come nel resto del paese, risente sia di influenze mediterranee che continentali, per via della sua posizione in alta montagna, ma adiacente al mare Adriatico (Watzin et al., 2002). Nella valle di Ohrid, la massa d'acqua dal lago, che non gela mai e non si scalda più di 23° C, ha una grande influenza sulla riduzione delle temperature estreme. Le temperature minime si verificano in Gennaio e quelle massime nel mese di Giugno. Per il periodo 1961-1990, una temperatura media annua di 9,5° C è stata registrata presso la stazione meteorologica Resen, situato a 10 km dalla riva del lago di Prespa, a un'altitudine di 881 m s.l.m. La stazione meteorologica di Ohrid si trova vicino alla riva ad un'altitudine di 760 m s.l.m. La temperatura media per lo stesso periodo è 11,1°C, vale a dire 1,6°C superiore a quella presso la stazione

meteorologica Resen. Le temperature dell'aria minime osservate a Resen e Ohrid sono rispettivamente 8,7°C e 5,7°C, e le temperature massime sono rispettivamente 30,5°C e 31,5°C (Popovska e Bonacci, 2007). I dati di piovosità media annua delle 15 stazioni pluviometriche nei bacini dei laghi di Ohrid e Prespa, riferiti agli anni 1961 - 1990, sono riportati nella Tabella 3.3-1. Le loro posizioni sono mostrati in Figura 3.3-1. È stato riscontrato però che con la rete pluviometrica esistente meno del 50% del bacino totale di entrambi i laghi è coperto. Si può osservare che le precipitazioni più abbondanti (1194 mm/anno) sono registrate nella stazione di Vevcani, situata a NO del lago di Ohrid, ad un'altitudine di 975 m, mentre le precipitazioni meno abbondanti (552,9 mm/anno) sono registrate nella stazione di Nakolec, situata sulle rive del lago Prespa, ad un'altitudine di 850 m. Osservando i dati forniti dalle 15 stazioni pluviometriche distribuite sul territorio è comunque evidente una distribuzione spaziale non omogenea della piovosità, causata dalla topografia accidentata e dalla diffusione di alti massicci montuosi (Popovska e Bonacci, 2007).

*Tabella 3.3-1 Precipitazioni medie annue raccolte dalle stazioni pluviometriche indicate nella figura 3.3-2. Tratta da Popovska e Bonacci (2007)*

<b>N</b>	<b>Pluviometro</b>	<b>Lago</b>	<b>H (m s.l.m.)</b>	<b>P (mm)</b>
1	Asamati	Prespa	860	614
2	Brajcino	Prespa	1020	686
3	Caren Dvor	Prespa	864	605
4	Izbista	Prespa	980	821
5	Meseista	Ohrid	790	913
6	Nakolec	Prespa	850	552
7	Ohrid	Ohrid	760	698
8	Pestani	Ohrid	720	728
9	Radolista	Ohrid	780	1048
10	Resen	Prespa	881	707
11	Slivovo	Ohrid	890	954
12	Stemje	Prespa	855	872
13	Struga	Ohrid	695	793
14	St. Naum	Ohrid	698	888
15	Vevcani	Ohrid	975	1194

Figura 3.3-1 Ubicazione delle principali stazioni metereologiche e pluviometriche posizionate nella regione dei due laghi. Immagine tratta da Popovska e Bonacci (2007).





## 4. Inquadramento geologico

---

L'evoluzione geologica dell'area di studio si inquadra nel più ampio contesto dell'evoluzione geologica della catena Dinarico - Ellenica, che coinvolge gran parte della penisola balcanica. Questa catena è il risultato della convergenza fra la placca euroasiatica e la microplacca Adriatica che avviene a partire dal Giurassico inferiore e tutt'ora attiva. La collisione fra le due placche ha portato all'impilamento di falde deposizionali Ovest - vergenti, interessate poi da un regime distensivo a partire dal tardo Eocene. Questo regime estensivo noto come *South Balkan Extensional Regime*, che migra progressivamente verso Ovest, ha portato alla formazione di estesi bacini deposizionali e di Graben Neogenici, come quelli di Ohrid e Prespa.

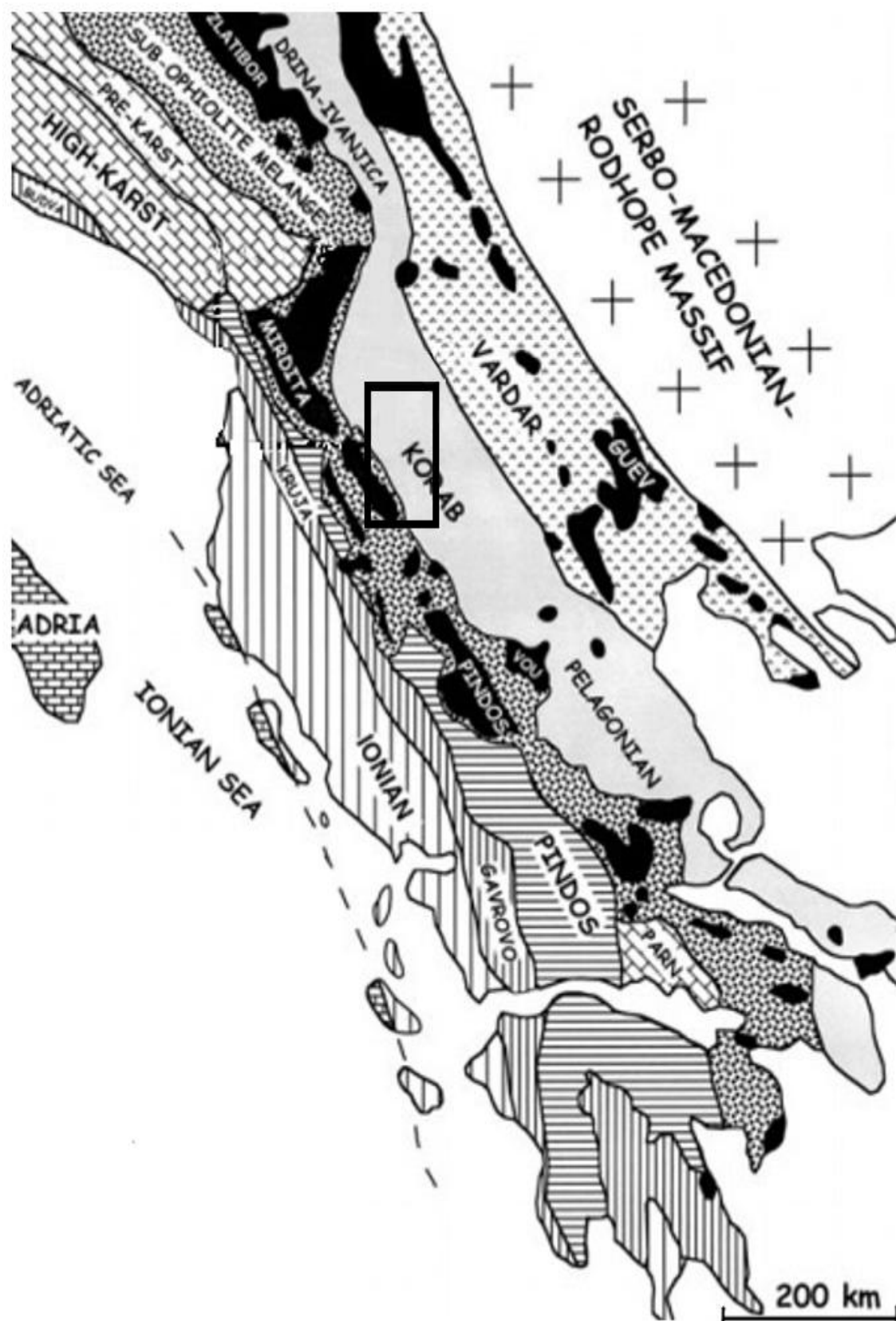
### 4.1. *Evoluzione della catena Dinarico - Ellenica*

La Catena Dinarico - Ellenica è una catena collisionale di età alpina che si sviluppa in direzione N - S andando dalla Slovenia e Serbia fino alla Grecia meridionale. In tutti i modelli geodinamici proposti la catena Dinarico - Ellenica è interpretata come il risultato della convergenza Mesozoica - Terziaria fra la placca Euroasiatica e la placca africana, e la successiva collisione continentale dovute alla chiusura della sezione orientale del bacino oceanico della Tetide (Aubouin et al., 1970; Bernoulli e Laubscher, 1972; Jacobshagen et al., 1978; Celet et al., 1980; Dimitrijevic, 1982; Robertson e Dixon, 1984; Smith, 1993; Pamic et al., 1998; Robertson e Shallo, 2000; Bortolotti et al., 2004b). Questa area oceanica si era sviluppata a seguito del *rifting* nel margine settentrionale del

supercontinente Gondwana dal tardo Permiano - Triassico inferiore. Successivamente, durante il Triassico medio - superiore, la distensione ha condotto alla nascita del bacino oceanico, delimitato da margini continentali passivi. La successiva convergenza fra la placca Eurasiatica e Africana nel Giurassico inferiore ha condotto ad una progressiva chiusura del bacino, per mezzo di una subduzione intra - oceanica. Nel Giurassico medio la continua convergenza tra placca eurasiatica e africana ha portato all'obduzione delle ofioliti al disopra del margine continentale di Adria prima della collisione continentale. Dopo la collisione continentale, nel Neogene, la continua convergenza ha interessato il margine della placca Adria, che è stato progressivamente deformato. Nella catena orogenica risultante, le ofioliti sono incorporate come un estesa falda posizionata al disopra delle unità continentali provenienti dai margini (Bortolotti et Al., 2005). Questa catena viene tradizionalmente suddivisa in quattro principali zone tettono - stratigrafiche. Ogni zona consiste in un assemblaggio di unità tettoniche variamente deformate e metamorfosate di origine oceanica e continentale. Queste zone da Ovest verso Est sono: (I) la zona *Adria* deformata; (II) la cintura ofiolitica esterna di *Mirdita*; (III) la zona *Pelagoniana – Korabi – Drina – Ivanjica*; (IV) la zona di *Vardar*. Queste zone sono limitate ad Ovest dalla zona di *Adria* indeformata e ad Est dal massiccio *Serbo – Macedone – Rhodope*, generalmente considerato come il margine stabile della placca Eurasiatica (Figura 4.1-1) (Aubouin et al., 1970; Bernoulli & Laubscher, 1972; Jacobshagen et al., 1978; Celet et al., 1980; Dimitrijevic, 1982; Robertson e Dixon, 1984; Smith, 1993; Pamić et al., 1998; Robertson e Shallo, 2000; Bortolotti et al., 2004b).



Figura 4.1-1 Principali unità tettoniche della penisola balcanica. Il rettangolo evidenzia l'area di studio. Immagine modificata da Bortolotti et Al., 2005, e tratta da Aubouin et Al., 1970.



Procedendo da Ovest verso Est troviamo:

#### 4.1.1. Piattaforma carbonatica dell'Adria indeformata - zona Sazani-Paxos

Nell'area costiera più Sud - occidentale dell'Albania la zona Sazani è dominata da piattaforme carbonatiche. Questa è correlata con la zona Paxos in Grecia, ed era parte del continente Apulo durante il Mesozoico - Terziario Inferiore (Papa e Kondo, 1968; Dercourt et al., 1980, 1986, 1993; Aliaj, 1987; ISPGJ - IGJN - FGJM, 1985a).

#### 4.1.2. La zona di Adria deformata

Consiste in un insieme di unità tettoniche imbricate Ovest - vergenti derivate dal margine continentale della placca Adria. Queste unità sono sovrapposte tettonicamente per mezzo di thrust sulla placca di Adria indeformata. Da Ovest verso Est questa zona deformata è costituita da la Ionian zone, Kruja zone (Gavrovo–Tripolitza in Grecia), Krasta – Cukali (Pindos – Olonos zone in Grecia), e la Parnassus zone in Grecia. Tutte le sue unità sono caratterizzate da sequenze non metamorfosate, includenti sequenze carbonatiche neritiche e pelagiche Triassiche - Paleoceniche, sovrastate da depositi silicoclastici torbiditici molto diffusi di età Cretacica fino a Miocenica (Bortolotti et Al., 2005).

##### 4.1.2.1. Zona Ionica: rift intra - continentale

La zona Ionica forma un'unità ininterrotta e allungata che si estende in direzione NO - SE lungo Albania e Grecia. Qui il *rifting*, associato a deposizione di evaporiti, ha provocato lo scollamento della parte più orientale di Apulia (ISPGJ-IGJN, 1982, 1983; Fraseri et al., 1996). Il *rifting* avvenuto nel Trassico inferiore - medio è seguito dalla

rottura finale e dalla subsidenza post - rift nel tardo Giurassico Inferiore. L'accumulo di calcari e sedimenti silicei di mare profondo continua dal Giurassico Inferiore fino a tutto l'Eocene Superiore (Jenkins, 1972).

#### 4.1.2.2. Zona Kruja: piattaforma continentale marginale di mare basso

Durante il Mesozoico e il Terziario Inferiore i margini passivi di Apulia erano confinati da una piattaforma carbonatica estesa regionalmente, chiamata Kruja in Albania e Gavrovo – Tripolitza in Grecia. Questa unità è dominata da carbonati di acqua poco profonda Mesozoici, deformati a grande scala in anticlinali e sinclinali Ovest - vergenti, tagliati da faglie inverse e thrust minori.

#### 4.1.2.3. Zona Krasta – Cukali: margine passivo di Apulia di mare profondo

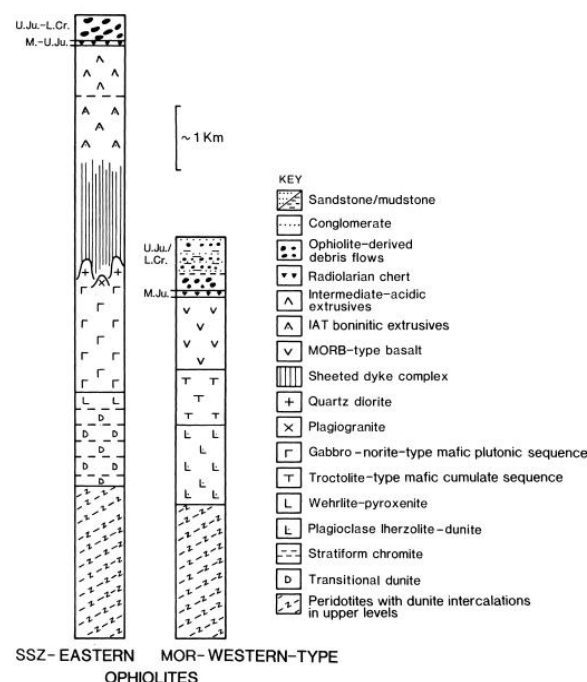
La zona Krasta – Cukali si estende lungo l'Albania con una esposizione stretta, distinta in sub - zona Krasta a Sud e la sub - zona Cukali a Nord. La zona Krasta – Cukali in Albania, così come la sua controparte Pindos – Oionos in Grecia, è interpretata come il margine passivo di mare profondo della microplacca Apulia. Le rocce della Krasta - Cukali bordavano ad Ovest il bacino oceanico della Neotetide, difatti è composta sia da litologie sedimentarie di mare profondo che da depositi vulcanici estrusivi. La falda della zona Krasta - Cukali sovrastava verso Ovest al di sopra della zona Kruja (Robertson et Al., 2000).

#### 4.1.3. Mirdita-Pindos ophiolite belt

Verso Est la zona di Adria deformata è sormontata dalla cintura ofiolitica esterna, composta da una estesa falda oceanica, chiamata *Mirdita ophiolite belt* in Albania e

*Pindos ophiolite belt* in Grecia. Questa falda è caratterizzata dalla presenza di ofioliti che spaziano dall'età Triassica al Giurassico, che sono considerate rappresentative di uno o più bacini oceanici locati ad Est della placca Adria. Caratteristica di queste ofioliti di età Triassiche - Giurassiche è la presenza di sequenze generate sia in contesti di dorsali oceaniche (MOR) che di zone di sopra - subduzione (SSZ) (Bébian et al., 2000; Beccaluva et al., 1994; Shallo, 1994). Si distinguono due unità ofiolitiche di Mirdita: l'unità Occidentale e l'unità Orientale, in base alle loro caratteristiche geologiche e petrochimiche (Shallo et al., 1987, 1990, 1996; Shallo, 1991, 1992a, 1995; Turku, 1992; Beccaluva et al., 1994), (Figura 4.1-2). Il limite fra queste due sub-unità è rappresentato da un thrust Ovest - vergente sviluppato durante gli eventi tettonici del Cretaceo.

Figura 4.1-2 Sequenza litologica delle ofioliti di Mirdita occidentali e orientali. Immagine tratta da Robertson et Al., 2000.



#### 4.1.3.1. Sub - Unità occidentale di Mirdita

La ricostruzione stratigrafica della sub - unità occidentale include, dal basso verso l'alto, la suola metamorfa, tettoniti lherzolitiche di mantello, rocce cumulitiche mafiche -

ultramafiche, complesso filoniano di dicchi e una successione vulcanica (Shallo, 1991, 1994; Beccaluva et al., 1994; Bortolotti et al., 1996, 2002, 2004b; Saccani et al., 2004). La sequenza vulcanica così come quella intrusiva è affine ai MORB (*Middle - Ocean Ridge Basalt*), prodotti nelle dorsali oceaniche (Beccaluva et al., 1994; Bortolotti et al., 2002; Saccani et al., 2004).

#### 4.1.3.2. Sub - Unità orientale di Mirdita

L'unità orientale presenta, dal basso verso l'alto, tettoniti harzburgitiche di mantello con una suola metamorfica ben sviluppata alla base, una spessa sequenza intrusiva, il complesso filoniano di dicchi e una sequenza estrusiva (Shallo, 1994; Shallo et al., 1992; Beccaluva et al., 1994; Hoxha & Boullier, 1995; Bortolotti et al., 1996, 2002, 2004b; Robertson & Shallo, 2000; Saccani et al., 2004). Le caratteristiche petrologiche indicano che l'origine di queste ofioliti era in una zona di sopra - subduzione (SSZ) (Beccaluva et al. 1994; Saccani et al. 2004).

La suola metamorfica è generalmente interpretata come crosta oceanica, vulcani sottomarini e sedimento oceanico che sono stati trascinati dalla base delle ofioliti ancora giovani e calde durante lo stadio iniziale di dislocamento intra - oceanico (Spray et al., 1984; Jones et al., 1991). Entrambe le sequenze delle unità occidentali e orientali sono sovrapposte, con contatto discordante, da una spessa sequenza sedimentaria che include il *mélange* Simoni del Oxfordiano superiore - Titoniano, e il *Flysch* Firza del Tithoniano superiore - Valanginiano superiore (Bortolotti et al., 1996; Gardin et al., 1996). Il Simoni è un *mélange* sedimentario, caratterizzato da blocchi di grandezza che varia dai

centimetri alle centinaia di metri, all'interno di una matrice argillosa. I blocchi consistono in litologie di derivazione continentale, come arenarie del Permiano, vulcaniti, selci, carbonati Triassici e rocce minori metamorfiche (Shallo, 1991; Bortolotti et al., 1996). Le litologie di derivazione oceanica sono rappresentate da basalti, gabbri e scisti derivate sia dalle ofioliti orientali che occidentali. La presenza di livelli di arenite nella parte superiore del *mélange* marca la transizione al *Flysch* Firza. L'unità ofiolitica a sua volta è coperta con contatto discordante da carbonati di mare basso del Barremiano - Senoniano (ISPGJ-IGJN 1983, 1985).

#### 4.1.4. La zona Korabi - Pelagoniana

La Macedonia occidentale è dominata dalla zona Korabi, che comprende una successione relativamente continua di età Paleozoica - Mesozoica. La zona Korabi si estende verso Sud nella zona Pelagoniana, presente sia in Macedonia che in Grecia. La successione comincia con un'unità vulcano - sedimentaria per cui si suppone un'età Ordoviciano - Devoniana, includente scisti, calcari ricristallizzati, arenarie, rioliti, ignimbrite, rari basalti e rare intrusioni sienitiche e dicchi lamprofirici (Melo, 1969; Meco, 1988). Tutte queste rocce sono state deformate e metamorfosate alla facies degli scisti verdi durante l'orogenesi Ercinica (Shallo, 1998). Questa unità vulcano - sedimentaria è sovrastata con contatto discordante da clasti debolmente metamorfosati a cui è stata attribuita un'età Permo - Triassica (Facies del Verrucano), derivanti dal *rifting* della Neotetide. A questo è seguito lo sviluppo di un margine passivo subsidente, inizialmente dominato da carbonati di mare basso e raramente da carbonati di mare più profondo, spesso alternati a livelli selciferi. Questi sedimenti passano deposizionalmente verso l'alto ad un'altra unità vulcano - sedimentaria superiore non metamorfosata di età Triassica Inferiore - Medio,

comprendente calcari, arenarie e rocce vulcaniche, principalmente basalti, ma anche andesiti, rioliti, trachiti e sedimenti vulcanoclastici. Seguono carbonati di mare basso di età da Triassico medio - superiore a Giurassico inferiore, con locali intercalazioni di calcari e selci sottilmente stratificati, per uno spessore di diverse centinaia di metri. I carbonati neritici sono sovrastati dai calcari pelagici tipo Rosso Ammonitico, datati al Lias superiore fino al Giurassico medio - superiore. La successione culmina con scisti e radiolariti, di età Giurassica superiore (Kimmeridgiano – Tithoniano), (Shallo, 1990a, 1992b; Hoxha, 1996). La successione sedimentaria del Giurassico superiore - Cretaceo inferiore all'interno della Korabi zone è regionalmente sovrastata da un *melange* ofiolitico (gli olistostromi), prodotto da torbiditi, debris flow e blocchi distaccati di rocce basiche principalmente estrusive (Shallo and Vranaj, 1994).

#### 4.1.5. Zona Vardar

Le unità Korabi - Pelagoniane sono sormontate da unità della zona di Vardar. La zona di Vardar è costituita da un assemblaggio composito di unità di derivazione oceanica e continentale, incluse ofioliti sia Triassiche che Giurassiche, che costituiscono una più interna cintura ofiolitica nella catena Dinarico - Ellenica. Nel complesso quindi le ofioliti si ritrovano in due allineamenti semiparalleli lungo la catena. Le unità oceaniche e continentali vengono spinte verso Ovest e impilate sulle unità Korabi - Pelgoniane . La zona Vardar è divisa in tre sub-zone principali, che hanno nomi differenti in Grecia e nell'ex - Jugoslavia, che sono da Est a Ovest: la Sub - zona Vardar occidentale - Almopias (di origine oceanica), Sub - zona Vardar Centrale - Paikon (origine continentale), e la Sub - zona Vardar occidentale – Guevgueli - Peonias (origine

oceanica), (Bijon, 1982; Mercier, 1968; Mercier e Vergely, 1972; Migiros e Galeos, 1990; Saccani et al., 2008b; Sharp e Robertson, 1998; Staïs et al., 1990).

#### 4.1.6. Massiccio Serbo - Macedone

L'unità del massiccio Serbo - Macedone è composta da una varietà di rocce metamorfiche di grado relativamente alto, e si ritiene generalmente che costituissero il margine settentrionale Eurasiatico dell'oceano Neotetide durante il Mesozoico - Cenozoico inferiore. Il massiccio Serbo - Macedone è composto per la maggior parte da rocce meta - ignee e meta - sedimentarie di alto e medio grado, come gneiss, anfiboliti, anfibolo - biotiti, scisti ad anfibolo - pirosseni e rari marmi, generate da un metamorfismo polifasico (Balogh et Al., 1994).

#### 4.2. *Modelli evolutivi delle ofioliti*

Per le unità più occidentali che costituiscono la zona di Adria, deformata e indeformata, l'interpretazione paleotettonica è generalmente univoca, in quanto hanno mantenuto una loro coerenza strutturale interna durante il *thrusting* verso Ovest nel Terziario. Al contrario le unità più orientali sono strutturalmente più complesse e alloctone, e per questo la loro posizione paleogeografica è ancora soggetta a differenti interpretazioni. La storia tettonica della catena stessa è strettamente legata alla storia evolutiva delle ofioliti, che non ha un'interpretazione univoca, a cominciare dal problema dell'origine. Difatti alcuni autori suggeriscono che le ofioliti si siano formate in due bacini oceanici differenti (oceano Vardar e oceano Pindos - Mirdita), mentre altri autori ritengono che si siano formate in un unico bacino (oceano Vardar). La prima ipotesi avrebbe come



conseguenza l'esistenza di un bacino secondario formato per rifting tra la placca Adria e il micro continente Korabi - Pelagoniano (Jones & Robertson, 1991; Shallo et al., 1992; Doutsos et al., 1993, Beccaluva et al., 1994; Ross & Zimmermann, 1996; Kodra et al., 2000; Robertson e Shallo, 2000; Dilek et al., 2005). La seconda ipotesi invece comporta il fatto che il dominio Korabi - Pelagoniano sia solamente la porzione più esterna della placca Adria (Bernoulli e Laubscher, 1972; Zimmerman, 1972; Vergely, 1976; Jacobshagen et al., 1978; Collaku et al., 1992; Schermer, 1993; Bortolotti et al., 1996, 2002, 2004b)

#### 4.3. *Regime estensionale nei Balcani meridionali*

La tettonica macedone dal tardo Eocene ad oggi è dominata da due periodi di estensione regionale separati da un breve intervallo di deformazione compressiva durante l'Oligocene superiore - Miocene inferiore. La deformazione estensionale in Macedonia è parte di un più ampio regime estensionale Sud - Balcanico, che oltre alla Macedonia coinvolge la Grecia settentrionale, la Bulgaria, l'Albania, la Serbia, e il Montenegro. Questo è comunemente noto come regime estensionale dei Balcani meridionali (*Southern Balkan Extensional regime*, SBER), che rientra nella parte settentrionale del regime estensionale Egeo (Burchfiel et al., 2000). Secondo diversi autori questo regime è dovuto al *roll back* della slab di Adria in subduzione al disotto della placca eurasiatica. (Dumurdzanov et al., 2005; Hoffman et al., 2010). Il regime estensionale inizia nell'Eocene medio - superiore, con la formazione di semi - graben, con andamento NNO - SSE. Dopo un periodo di breve durata di compressione durante il tardo Oligocene -

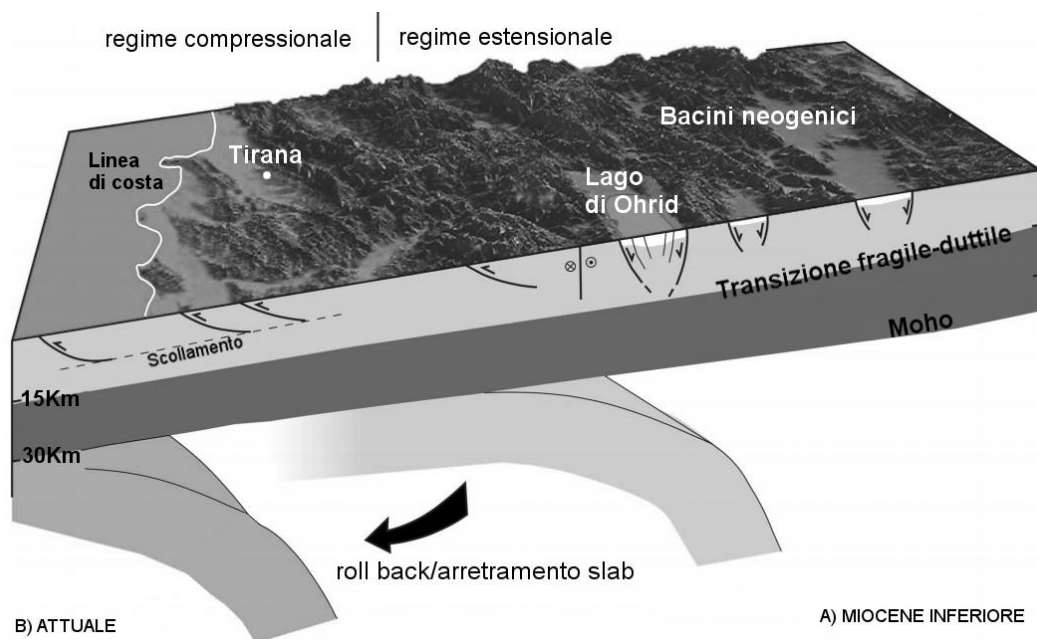
Miocene inferiore, un secondo periodo di estensione è cominciato nel Neogene che continua ancora oggi.

#### 4.3.1. Evoluzione tettonica

A seguito della chiusura del bacino oceanico della Neotetide il margine di subduzione è migrato verso Ovest, spostandosi dalla zona Vardar nella zona Cukali – Krasta (Figura 4.3-1). Durante l'Eocene e l'Oligocene inferiore, la litosfera oceanica o continentale sottile continua ad essere subdotta verso Est al disotto della zona Cukali - Krasta (Aubouin e Ndojaj, 1964; Robertson e Shallo, 2000). Nella litosfera continentale della zona di sopra - subduzione si sviluppano strutture estensionali, in corrispondenza della Bulgaria Sud - occidentale, durante l'Eocene superiore - Oligocene inferiore (Burchfiel et al., 2003; Kounov et al., 2004). Coevo a questa estensione ENE - OSO è lo sviluppo di un arco magmatico Paleogenico che si estende dalla Serbia orientale attraverso la Macedonia orientale, la Bulgaria Sud - occidentale fino alla Grecia settentrionale (Harkovska, 1983, 1984; Boev e Yanev, 2001). Segue un periodo di deformazione compressiva, di durata molto breve, forse solo pochi milioni di anni, prima che cominci il secondo periodo di estensione, cominciato nel Miocene medio. La causa per questo corto periodo di compressione potrebbe essere l'arrivo del frammento crostale Kruja lungo l'area di subduzione nella zona Krasta - Cukali (Aubouin e Ndojaj, 1964; Robertson e Shallo, 2000). Diversi autori affermano infatti che piccoli frammenti crostali che entrano in una zona di subduzione possono rallentare il tasso di subduzione, e addirittura possono cambiare il regime di stress nella crosta della zona di sopra - subduzione, da estensionale a compressivo (Royden, 1999). Durante il Miocene medio,

l'estensione comincia nella Macedonia centrale e orientale, principalmente lungo faglie con andamento NO - SE che formano graben e bacini associati. Lo sviluppo dell'arco magmatico sembra essere continuato dal Paleogene fino al Neogene, sebbene le caratteristiche delle rocce ignee cambino sia spazialmente che temporalmente (Boev et al., 2001). In questo periodo la zona di subduzione si trova nell'Albania occidentale (Roue et al., 1995; Robertson e Shallo, 2000). Il regime estensionale in Macedonia prosegue nel Miocene superiore con lo sviluppo di graben e semi - graben con andamento NO - SE, NNO - SSE e N - S, che diventano progressivamente più recenti verso ovest (Boev e Yanev, 2001).

*Figura 4.3-1 Meccanismo di roll back della slab e progressiva migrazione del fronte di subduzione verso Ovest. Tratta da Hofmann et al., 2010.*



Durante il Pliocene procede la migrazione verso Ovest del regime estensionale, che forma graben nella Macedonia occidentale e nell'Albania orientale. Nello stesso tempo però avviene un cambio nella geodinamica della Macedonia orientale, con la formazione di faglie con andamento E - O, e di bacini ad esse associati. Questo cambiamento

avviene agli inizi del Pliocene (circa 6 Ma), che è lo stesso periodo in cui la *North Anatolian fault* si estende nel Mar Egeo settentrionale (Armijo et al., 1999). Il pattern di deformazione Pliocenico nella regione balcanica continua ancora oggi. L'attuale assetto tettonico sembra essersi sviluppato nel Pliocene, e mostra il continuo *roll - back* della *slab* associato alla subduzione nell'*offshore* albanese, lungo la *North Hellenic trench*, e una stretta zona di compressione nell'Albania occidentale (Roue et al., 1995; Robertson e Shallo, 2000). Abbiamo così tre aree con differente situazione tettonica: compressione ENE lungo la costa adriatica, estensione da ENE - OSO a E - O nell'Albania orientale e Macedonia occidentale, ed estensione N - S nella Macedonia orientale e Bulgaria (Figura 4.3-2).

Figura 4.3-2 Attuale situazione geodinamica nell'area Sud - occidentale della penisola balcanica. Tratta da Dumurdzanov et al., 2005.

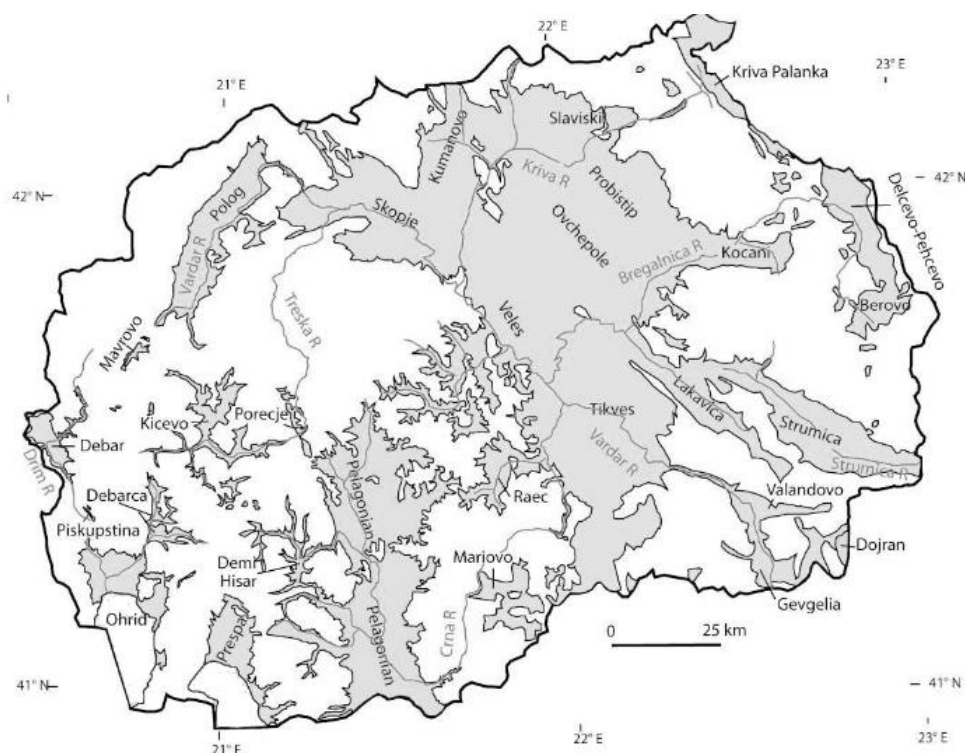


#### 4.3.2. Evoluzione dei graben di Ohrid e Prespa

Il primo periodo di estensione e formazione di bacini comincia nell'Eocene superiore ed è caratterizzato dalla formazione di due tipi differenti di bacini: *Semi - graben* con andamento NO - SE con *tilting* verso Est, principalmente nella Macedonia orientale, e larghi bacini nella Macedonia centrale. I bacini neogenici invece consistono in differenti tipi. Molti sono veri *graben*, con faglie più o meno parallele in entrambi i lati (questi includono i *graben* di Skopje, Ohrid, Prespa), altri bacini contengono faglie, con componenti normali e *strike - slip*, su un lato solo e sono *semi - graben tiltati*. Altri bacini presentano faglie su un lato solo, ma i riempimenti di bacino si presentano orizzontali, altri ancora presentano un pattern di faglie complesso (Tikves, Dorjan), (Dumurdzanov et al., 2005). Secondo le ricostruzioni di Dumurdzanov, il bacino di Prespa, controllato da faglie, si forma durante il Miocene Superiore. La formazione di questo graben, insieme ad altri coevi, testimonia che la fagliazione estensionale oltre a mantenersi nella Macedonia orientale e centrale, comincia a migrare nella Macedonia occidentale. Il bacino di Ohrid, insieme a quelli di Debraca, Debar e Dojran, si formano durante il Miocene superiore - Pliocene inferiore (Dumurdzanov et al., 2004). I depositi del bacino di Ohrid sono molto simili a quelli coevi del *semi - graben* Piskupstina, indicando una connessione dei due bacini estensionali in questo periodo, e allo stesso modo c'era probabilmente una connessione anche con il *semi - graben* di Debar, che si trova più a Nord (Figura 4.3-3). Nel Pliocene si formano nuovi bacini tettonici, come i bacini Lakavica e Porecje, e quelli minori di Mavrovo e Demir Hisar (Dumurdzanov et al., 1997). La distribuzione dei sedimenti mostra che la maggior parte dei bacini era interconnessa in questo periodo. I *graben* di Ohrid e Prespa, due dei più grandi e più sviluppati *graben* della Macedonia,

presentano faglie attive ai lati sia Est che Ovest, estendendosi in senso N - S. La distribuzione dei loro depositi indica che il processo di fagliazione che ha generato i *graben* è continuato durante il Pliocene e il Pleistocene. Prima del Pleistocene la maggior parte dei bacini della Macedonia centrale erano interconnessi e formavano un esteso sistema di laghi. Lo sbarramento per questo sistema di laghi era nel margine meridionale del bacino Tikves. Durante il Pleistocene inferiore probabilmente questo sistema ha cominciato ad essere drenato dal fiume Vardar che l'attraversava, e dai suoi principali affluenti, come il Crn Drim e il Treska. L'età del drenaggio è incerta, comunque la breccia nello sbarramento al limite meridionale del sistema di laghi è stata aperta nel Pleistocene inferiore o medio. I *graben* di Prespa e Ohrid contengono tutt'ora dei laghi, che sono ciò che rimane dell'esteso sistema di laghi Quaternari della Macedonia (Dumurdzanov et al., 2005).

*Figura 4.3-3 Illustrazione dei principali bacini terziari macedoni. I laghi di Ohrid, Prespa e Dojran sono ciò che rimane dell'esteso sistema dei laghi quaternari macedoni. Tratta da Dumurdzanov et al., 2005.*



#### 4.4. Unità geologiche dell'area di studio

L'area oggetto di studio si colloca all'interno di due domini principali precedentemente descritti: il *Korabi - Pelagoniano* e il *Mirdita ophiolite belt*. Il primo, suddiviso nelle sotto-unità Macedone occidentale e del massiccio Pelagoniano, affiora in gran parte dell'area indagata ricoprendo tutta la porzione occidentale della Macedonia. Al secondo appartengono i monti Mokra, che segnano il limite SO dell'area di studio, costituendo gran parte del fianco occidentale del graben di Ohrid. Il limite fra questi due domini marca anche il confine politico fra Macedonia e Albania, che relega le ofioliti totalmente all'interno dello stato albanese, evidentemente per le questioni di sfruttamento delle abbondanti miniere di Nichel e Cromo associate a queste litologie (Figura 4.4-1).

Figura 4.4-1 Principali unità tettoniche macedoni. 1 – Chukali - Krasta unit; 2 - Western Macedonian unit; 3 - massiccio Pelagoniano; 4 - Vardar zone; e 5 - Massiccio serbo-macedone. 6 - Massiccio ofiolitico appartenente alla Mirdita unit. In grigio è evidenziata l'area di studio. Immagine tratta da N. Dumurdzanov et al., 2005.



Per l'inquadramento geologico dell'area di studio si fa principalmente riferimento alle carte geologiche nazionali della Macedonia e dell'Albania:

- Carta Geologica della Repubblica Socialista della Macedonia, scala 1:200.000, anno 1977
- Carta Geologica dell'Albania, scala 1:200.000, anno 2002
- Carta geologica di base della Jugoslavia, foglio di Ohrid, scala 1:100.000, anno 1977

#### 4.4.1. Geologia della zona Korabi - Pelagoniana nell'area di studio

Come già accennato la zona Korabi - Pelagoniana è un assemblaggio di unità tettoniche che consistono in un basamento prealpino intruso da granitoidi del Paleozoico superiore e coperto da depositi silicoclastici del Permiano - Triassico inferiore, seguiti da carbonati del Triassico medio - Giurassico superiore.

L'unità stratigrafica Paleozoica è la più antica in Macedonia occidentale, rappresentata generalmente da complessi di scisti, filladi del devoniano, meta - arenarie, carbonati e marmi. Lo spessore massimo del complesso è circa 2000 metri. Sono:

- Marmi e Dolomie del Cambriano (M, Md) Affiorano estesamente nella porzione più settentrionale del massiccio Pelagoniano. La porzione occidentale dell'affioramento è costituito da dolomie, mentre la porzione orientale è costituito da calcari.
- Scisti (Sqse) Hanno un posto di rilievo nella composizione del complesso devoniano, formando strutture sinclinali e anticlinali di dimensioni diverse. Le



mineralogie più diffuse sono gli scisti quarzo - sericitici, gli scisti quarzo - sericitici - grafitici, e le argille scistose quarzo - sericitiche. Il colore è grigio e la tessitura lepidoblastica. I minerali principali sono quarzo, sericite e minerali argillosi. Minerali minori sono la clorite, tormalina, epidoto, limonite. Gli scisti quarzo – sericitici - grafitici prima citati sono di colore nero e grigio - nero, a grana fine, composti da quarzo, sericite e materiale grafitico - bituminoso.

- Meta - arenarie (Sq) Di età Paleozoica, si alternano agli scisti appena descritti. Le meta - arenarie hanno un colore dal grigio al grigio scuro, sono composte principalmente da quarzo e sericite. Come minerali secondari includono: feldspato, calcite, titanite, zircone, granato e tormalina. A livello locale è anche presente materiale grafitico, che dona alla roccia un colore scuro. All'interno delle masse di shale e meta - arenarie sono presenti anche lenti di quarziti che consistono principalmente di quarzo, e come minerali minori presentano sericite, zircone, tormalina e limonite.
- Marmi del Devoniano (MdD) Si presentano nella parte superiore dei depositi devoniani. Del grande corpo carbonatico depositato rimangono ormai solamente dei corpi isolati, che affiorano principalmente nell'area a settentrione dei laghi. L'intensità del grado metamorfico va declinando verso gli orizzonti superiori.

Nell'area studiata sono abbondanti le rocce sedimentarie e magmatiche del mesozoico. I corpi sedimentari triassici, molto diffusi, che oggi appaiono come grandi corpi isolati, un tempo coprivano tutto il basamento paleozoico. I depositi raggiungono uno spessore di circa 600 m, ed oltre ad affiorare diffusamente nell'area intorno ai laghi

Ohrid e Prespa e nell'area del Mavrovo, formano alcuni dei rilievi principali della zona, come i monti Galicica, che separa i due laghi, e i monti presso Jablanica, a N - O del lago di Ohrid. Un altro importante massiccio carbonatico di età giurassica affiora lungo la parte superiore del bacino del fiume Treska.

- Conglomerati ( $T_2^1$ ) Si ritrovano nella parte inferiore dei depositi sedimentari. Caratterizzati da un buon grado di rotondità, i ciottoli possono raggiungere i 20 - 30 cm di diametro. L'origine dei clasti varia di zona in zona, ma principalmente provengono da quarzite, scisti, feldspati potassici e plagioclasti, più raramente anche da rioliti metamorfiche. Come cemento generalmente è presente limonite o sericite, dove i conglomerati sono calcarei il cemento è costituito da materiale carbonatico.
- Arenarie, siltiti e argille ( $T_2^1$ ) Presenti localmente al disopra dei conglomerati o direttamente al disopra del basamento paleozoico, sono sovrastate dai grandi corpi carbonatici.
- Dolomie ( $T_2^{1,2}$ ) In alcune zone le dolomie triassiche costituiscono la parte inferiore dei grandi corpi carbonatici, come nel caso del massiccio nei pressi di Jablanica, a NO del lago di Ohrid. Sono di solito di colore rosato, raramente grigio - biancastro, a grana fine.
- Calcari stratificati con selci ( $T_2^{1,2}$ ) Si tratta di calcari stratificati che presentano lenti di selce e raramente di argilla. Questa litologia è abbondante nella parte occidentale e settentrionale dell'area di studio, specialmente a NO del lago di Ohrid, mentre è scarsamente sviluppata nelle altre zone. Il calcare è

prevalentemente grigio e grigio scuro, talvolta grigio - rosa. Le lenti sono viola, grigio e grigio - verde costituite da silice amorfa proveniente da gusci di radiolariti.

- Calcare Massiccio ( $T_2^2$ ) Costituiscono uno dei maggiori massicci calcarei della regione, l'horst dei monti Galicica che separa i laghi di Prespa e Ohrid, e che permette delle connessioni idrauliche fra i due laghi per mezzo di condotti carsici. Il calcare massiccio nell'area dei monti Galicica raggiunge i 500 - 550 m di spessore massimo. Il colore è per lo più grigio e grigio chiaro, raramente rosa.
- Peridotiti e serpentiniti ( $\sigma Se$ ) Affiorano principalmente alle pendici meridionali del Jablanica e nella zona orientale del paese Ljubanista. Le rocce metamorfiche paleozoiche e i sedimenti sono attraversati a livello regionale da intrusioni triassiche, che generano affioramenti di serpentiniti e di peridotiti con la presenza di piccole masse di Gabbro e diabase. Tutte le rocce presenti in questi corpi sono intensamente tettonizzate. Il contatto con le litologie paleozoiche e triassiche ha originato brecce tettoniche composte da pezzi di basiti, ultrabasiti e delle rocce circostanti.
- Gabbri ( $v$ ) Si trovano generalmente in affioramenti con dimensioni di pochi metri. Uno dei maggiori si trova a SO di Petrino, fra il lago di Ohrid e il lago Prespa. Sono caratterizzati da una forte alterazione dei minerali primari.
- Diabase ( $\beta\beta$ ) Si trova in affioramenti di dimensioni limitate ma è diffuso su una vasta area, sia nella regione dei laghi che nell'area più settentrionale. Il colore è verde scuro, grigio - verde, giallo - verde. Come minerali primari sono presenti spesso plagioclasti e pirosseno, e in quantità minore localmente sono presenti

anfiboli e olivina. Anche questi sono caratterizzati da una forte alterazione dei minerali primari.

- Graniti Leucograniti (Y) Si ritrovano nella zona del lago di Ohrid in diversi piccoli corpi, per esempio ad est del paese Gorenci, mentre affiorano estesamente d'est del lago di Prespa, dove i graniti intrudono gli shale paleozoici. I componenti principali sono rappresentate da quarzo, K-feldspati e plagioclasti. Minerali accessori presenti sono l'apatite e titanite mentre clorite e limonite sono minerali secondari.
- Conglomerati (J<sub>3</sub>) Affiorano principalmente nella parte alta del monte Jablanica, a NO del lago di Ohrid, attraversate dal confine albanese-macedone. Le grandi masse di conglomerati si sovrappongono ai sedimenti carbonatici. I ciottoli che li compongono provengono soprattutto da diabase, gabbro, calcari triassici, serpentiniti e scisti, mentre il cemento è costituito da materiale carbonatico.
- Depositi sedimentari del Cretaceo (K<sub>2</sub><sup>3</sup>) Si tratta di arenarie, argilliti, argilloscisti, marne e calcari con selci. Affiorano estesamente nella zona a NE di Debar.

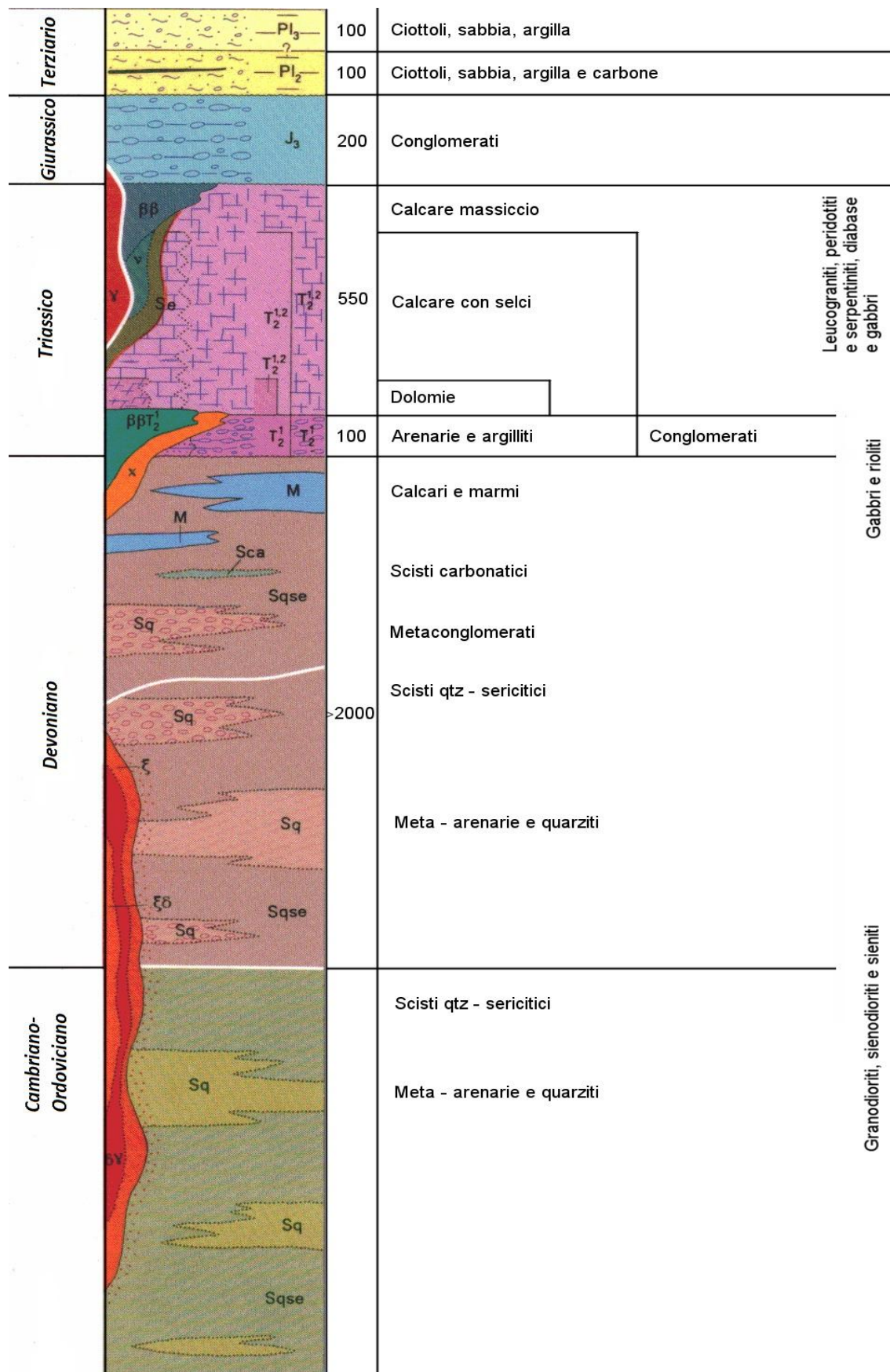
#### *Complesso di sedimenti terziario - quaternari*

- Pliocene medio (PL<sub>2</sub>) Viene rilevata nel bacino Prespa e di Piskupsthina, mentre nel lago di Ohrid è sepolto da depositi del Pliocene superiore. I depositi sono costituiti da ghiaia, sabbia, varie argille e marne.
- Pliocene superiore (PL<sub>3</sub>) Si tratta di argille, sabbie e ghiaie mal stratificate. Mentre nel bacino di Piskupsthina un contatto discordante indica l'esistenza di uno hiatus deposizionale fra PL<sub>2</sub> e PL<sub>3</sub>, nei bacini di Ohrid, Prespa e Debarca non si trova il

contatto diretto tra depositi pliocenici superiori e medi. Verso l'alto i depositi diventano gradualmente sedimenti lacustri e palustri quaternari.

- Sedimenti lacustri e palustri (j) I sedimenti quaternari lacustri - palustri legati ai bacini terziari di Ohrid, Prespa e Debarca sono molto comuni, sebbene nella zona di Prespa e di Debarca siano stati in gran parte coperti dai depositi alluvionali. In base alle perforazioni si è stabilito che questi depositi sono spessi 20-30 m, e presentano ghiaia, sabbia, limo, varie argille e torba.
- Alluvium (a1) I sedimenti alluvionali sono legati ai grandi fiumi. I depositi di estensione maggiore sono si sono sviluppati nelle valli del Crn Drim, del fiume Sateska e del Koseska, del Cerava, del Golema e del Zajska, tributario del Treska. I depositi sono composti da ghiaia, sabbia e argilla sabbiosa.

Figura 4.4-2 Log stratigrafico della zona Korabi tratta dalla carta geologica della Jugoslavia, 1974, 1:100.000 foglio di Ohrid.



#### 4.4.2. Geologia della zona *Mirdita* nell'area di studio

Riassumendo, la zona Mirdita è composta da una estesa falda oceanica caratterizzata dalla presenza di ofioliti che spaziano dall'età Triassica al Giurassico, su cui si sono impostati depositi calcarei in periodo tardo - cretaceo. Questi clasti ofiolitici per il loro alto contenuto di Fe - Ni sono stati intensamente sfruttati in passato.

##### Complesso delle rocce sedimentarie e magmatiche mesozoiche

- Sequenza ofiolitica orientale ( $\sigma J_2$ ) Ofioliti di Mirdita orientali. Sequenza di mantello del Giurassico medio, principalmente harzburgitica con rare duniti nella parte superiore. Le Duniti sono molto soggette ad alterazione e subiscono comunemente processi di retrometamorfismo, trasformandosi in serpentiniti e in saponiti (rocce a talco).
- Calcarei del Senomiano ( $Cr_{2sen}$ ) Calcari cretacei con Hippurites, calcari con Globotruncata e conglomerati. Sovrastano le litologie ofiolitiche nei monti Mokra.

##### Complesso di sedimenti terziario e quaternario

- Flysh Oligocenici ( $Pg_3^3$ ) Flysh argilloso - sabbiosi con livelli calcarei dell'Oligocene superiore.
- Depositi Pliocenici ( $N_2$ ) Argille, sabbie, ghiaie e conglomerati. Presenti estesamente nell'area a Sud del lago di Ohrid.
- Depositi quaternari ( $Q$ ) Depositi fluviali, lacustri e palustri.





## 5. Inquadramento Idrogeologico dei laghi

---

Sebbene siano molto importanti, i laghi di Ohrid e Prespa non sono ancora stati studiati a fondo da un punto di vista idrologico ed idrogeologico. Questa mancanza di indagini è dovuta in parte alla complessità dei processi di deflusso, e in parte al fatto che il bacino dei laghi è condiviso fra tre Paesi. Circa il 63% del bacino idrografico dei laghi appartiene alla Macedonia, circa il 20% all'Albania e solamente il 17% alla Grecia (Popovska e Bonacci, 2007). Questi dati devono comunque essere considerati indicativi per diversi motivi: innanzitutto in questa regione numerose (praticamente incontrollate) opere di captazione e sistemi di irrigazione sono stati costruiti dove i corsi d'acqua superficiali entrano ed escono dal bacino; in secondo luogo lo spartiacque con i bacini idrografici confinanti è determinato dalla connessione di picchi montuosi che superano i 2000 m di altezza s.l.m., perciò la morfologia del terreno molto irregolare rende quasi impossibile una determinazione attendibile della superficie dei bacini idrografici; infine il problema è anche dovuto al fatto che il bacino dei laghi è in parte costituito da rocce profondamente carsificate che rendono difficile definirne l'area (Bonacci, 1987; Micevski, 2002). Nello specifico è difficile da risolvere la determinazione dello spartiacque tra il lago di Ohrid e Prespa, a causa del massiccio carsico che li separa. Per questo non sorprende trovare in letteratura dati differenti. Lo spartiacque topografico dei laghi, stimato sulla base della morfologia del terreno, racchiude un'area di 2393 km<sup>2</sup>, l'area del bacino di Prespa è stimata 1391 km<sup>2</sup>, perciò quella di Ohrid è 1002 km<sup>2</sup> (Popovska e Bonacci, 2007).

### 5.1. *Lago di Ohrid*

La superficie di acqua libera del lago di Ohrid (Figura 5.2-1) è 360 km<sup>2</sup>, con 251 km<sup>2</sup> appartenenti alla Macedonia e 107 km<sup>2</sup> all'Albania. Il volume del lago è stimato 50,7 km<sup>3</sup>, la massima profondità è 289 m, e la profondità media 151 m. Per il periodo di osservazione 1951-2000, l'altezza media s.l.m. del lago di Ohrid risulta 693 m. L'acqua del lago è chiara, con trasparenza di 20 m. La temperatura superficiale dell'acqua oscilla da un minimo di 6°C ed un massimo di 26°C. Sul fondo del lago la temperatura è costante ed oscilla fra i 5°C ed i 6°C (Popovska e Bonacci, 2007). Il tempo di residenza delle acque nel lago di Ohrid è stimato intorno ai 70 - 80 anni (Watzin et al., 2002). Nel 1962 il bacino del lago di Ohrid è stato ampliato artificialmente deviando il fiume Sateska, che prima era un affluente del Crn Drim, apportando un aumento medio annuo nel lago di circa 200x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> (Popovska e Bonacci, 2007).

### 5.2. *Lago di Prespa*

Il lago di Prespa (Figura 5.2-1) si trova a Sud - Est del lago di Ohrid, il suo bacino idrografico e le sue acque sono condivise fra Macedonia, Albania e Grecia. Il Prespa è molto meno profondo del lago di Ohrid: la sua profondità media è infatti 15 m, e la massima 54m. In qualche inverno le acque del lago Prespa possono congelare, contrariamente a quelle di Ohrid, che non congelano mai. Durante il periodo di osservazione 1951 - 2000 il livello medio delle acque del lago è 848 m s.l.m. Il livello della superficie del lago Prespa quindi è circa 155 m più in alto del lago di Ohrid, e anche il suo bacino si trova ad un'altitudine più elevata (Popovska e Bonacci, 2007).

Figura 5.2-1 Bacini idrografici dei laghi di Ohrid e Prespa.



### 5.3. *Bilancio idrologico dei laghi Ohrid e Prespa*

#### 5.3.1. Connessione carsica

È ormai provato che i due laghi sono connessi da un acquifero carsico che passa attraverso i monti Galicica e Suva (Anovski et al., 1980; Eftimi e Zoto, 1997; Matzinger et al., 2006a; Amataj et al., 2007; Popovska e Bonacci, 2007). Trovandosi ad una quota più elevata di 155m, il Prespa rifornisce Ohrid con le sue acque. Perciò dal punto di vista idrogeologico il bacino del lago Ohrid e del lago Prespa appartengono ad un unico grande bacino. Queste sorgenti carsiche rappresentano la fonte primaria di afflusso d'acqua per il lago di Ohrid (circa il 55% della ricarica d'acqua) (Matzinger et al., 2006b). Il restante 45% circa dell'afflusso idrico al lago di Ohrid è fornito dalle precipitazioni dirette sulla superficie del lago, dall'apporto idrico dei fiumi e del ruscellamento superficiale sulla superficie del bacino. L'ammasso carsico dei monti Galicica e Mali-i-thate è alimentato da tre principali gruppi di sorgenti. Il gruppo delle sorgenti Biljana – Bej Bunar localizzato sul margine Nord - occidentale delle montagne Galicica, caratterizzate da una portata rispettivamente di circa 1 - 2 m<sup>3</sup>/s e 0,02 m<sup>3</sup>/s. Il gruppo Saint Naum – Tushemishti che rappresenta il più abbondante drenaggio dell'ammasso carsico dei Mt. Galicica – Mali-i-Thate, è localizzato lungo la costa meridionale del lago di Ohrid tra i confini dell'Albania e della Macedonia. St. Naum conta una moltitudine di sorgenti con una portata totale che varia da 4,60 a 11,24 m<sup>3</sup>/s, mostrando una portata media di 7,50 m<sup>3</sup>/s. Tushemishti conta anch'essa circa 80 sorgenti divise principalmente in tre gruppi. Il gruppo meridionale è vicino al paese Zagorchani e le sorgenti si trovano lungo una linea di circa 750 m di lunghezza; il gruppo centrale è costituito da numerose sorgenti e si trova all'interno di Tushemishti e il gruppo settentrionale si trova sui calcari costieri vicino al confine tra l'Albania e la Macedonia. La

portata media delle sorgenti di Tushemishti è valutata circa 2,5 m<sup>3</sup>/s. Infine il gruppo delle sorgenti della Bilishti valley, localizzate nella periferia occidentale dei Mt. Ivan nelle immediate vicinanze dei paesi di Proger e Manchurishta. Ci sono 4 principali risorgenze in questa area. La sorgente di Ventroku, vicino il lago di Prespa, che mostrava fino a poco tempo fa una portata permanente di circa 0,1 - 0,2 m<sup>3</sup>/s, e si trova ad oggi prosciugata come il risultato della occlusione dei canali carsici da materiale argilloso trasportato nel lago dal fiume Devoll, e le sorgenti Progeri e Manchurishta che sono ancora in attività. La sorgente Galloborda, nel settore settentrionale, è influenzata dall'abbassamento del livello del lago di Prespa. Per il periodo tra il 1987-1997 questa sorgente era prosciugata, dopodiché ha ricominciato il flusso. La portata media delle sorgenti del Bilishti valley è circa di 0,5 m<sup>3</sup>/s. Nella Tabella 5.3-1 vengono elencati i tre raggruppamenti di sorgenti.

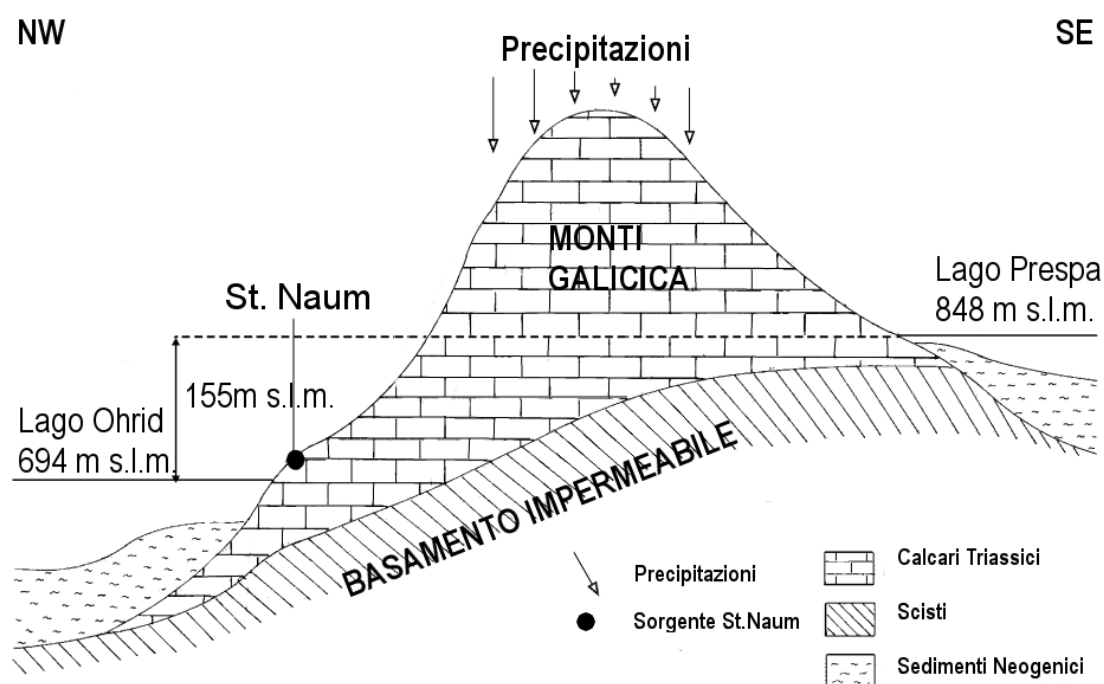
*Tabella 5.3-1 Principali sorgenti con relativa portata che costeggiano il lago di Ohrid.*

<b>Gruppo</b>	<b>Sorgente</b>	<b>Portata (Q)</b>
Biljana – Bej Bunar	Biljana	1-2 m <sup>3</sup> /s
	Bel Bunar	0,02 m <sup>3</sup> /s
Saint Naum – Tushemishti	St. Naum	4,60 - 11,24 m <sup>3</sup> /s
	Tushemishti	2,5 m <sup>3</sup> /s
Bilishti valley	Ventroku	0,1-0,2 m <sup>3</sup> /s (prosciugata)
	Progeri	
	Manchurishta	Qm = 0,5 m <sup>3</sup> /s.
	Galloborda	

Come si può osservare dalla Figura 5.3-1, che mostra una sezione NW - SE del massiccio carbonatico Galicica, l'acqua che emerge dalle sorgenti carsiche proviene sia dal lago Prespa, che dalle precipitazioni dirette sul massiccio. Attraverso l'utilizzo degli isotopi stabili dell'acqua ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ ) è stato provato che le varie sorgenti ricevono le

acque del lago Prespa in proporzioni differenti. Ad esempio nelle sorgenti di St. Naum la percentuale d'acqua proveniente dal lago Prespa è di circa il 52%, ed il restante 48% proviene dalle precipitazioni infiltrate, mentre nelle sorgenti di Drilon la percentuale d'acqua proveniente dal lago Prespa è il 37 - 42% (Amataj et al., 2007).

*Figura 5.3-1 Schema della connessione idraulica fra i due laghi. I condotti carsici dei monti Galicica permettono alle acque del lago di Prespa di rifornire il lago di Ohrid. Da Popovska e Bonacci, (2007).*



L'ipotesi della connessione fra i laghi Ohrid e Prespa era stata avanzata già nel 1906 da Cvijic, basandosi su fatti facilmente osservabili come la differenza di altitudine fra la superficie dei due laghi che oscilla fra 150 e 159 m; dal fatto che il Prespa non ha un emissario superficiale e che il lago di Ohrid non ha un afflusso significativo di acqua dai corsi d'acqua permanenti che lo alimentano tale da mantenere l'attuale livello dell'acqua; dalla presenza sulla costa occidentale del lago Prespa di diversi inghiottitoi e dalle evidenti sorgenti che si trovano lungo la costa Est del lago di Ohrid ed infine dal presupposto che i monti Galicica che separano i due laghi sono formati principalmente da rocce carsiche (Popovska e Bonacci, 2007).

Dal punto di vista idrogeologico nell'area fra i due laghi l'acquifero carsico dei monti Galicica ha la maggiore capacità di immagazzinamento di acque di buona qualità. Inoltre il rilievo, l'esistenza di numerose faglie, e la forte attività tettonica tutt'ora presente, ha portato ad un elevato gradiente idraulico che permette di drenare molto rapidamente l'acqua nel massiccio (Popovska e Bonacci, 2007). Tramite indagini isotopiche è stato stabilito che il tempo di drenaggio medio, dal lago Prespa al lago di Ohrid attraverso i monti Galicica, è di 18 mesi. Questo perché i circuiti carsici sono ben sviluppati, ma esistono altresì anche condotti minori in cui l'acqua percorre la distanza fra i due laghi in un tempo molto minore (Popovska e Bonacci, 2007).

### 5.3.2. Apporto fluviale

Lago di Ohrid: Oltre alle sorgenti carsiche, alcuni corsi d'acqua principali alimentano il lago di Ohrid. I fiumi principali sono il Sateska (lungo 39,8 km e con portata media di 6,15 m<sup>3</sup>/s) e Koselka (lungo 32,2 km e con portata media di 1,3 m<sup>3</sup>/s) nella zona settentrionale del lago, in territorio macedone, e il Cerava (portata media annua: 1,5 m<sup>3</sup>/s) e Pogradec (portata media annua: 0,25 m<sup>3</sup>/s) nella zona meridionale, in territorio albanese (INWEB/UNESCO,2004). L'apporto fluviale ha rappresentato meno del 10% dell'afflusso idrico al lago fino al 1962, quando il fiume Sateska è stato deviato all'interno del lago, mentre attualmente costituisce circa il 30% delle entrate (Matzinger et al., 2007). Per quanto riguarda il fianco occidentale del lago di Ohrid, quello costituito dalle ofioliti albanesi, nessun corso d'acqua importante è presente. Sebbene siano presenti fittamente una grande quantità di canali che si orientano radialmente al lago, nella maggior parte dei casi si tratta di torrenti stagionali che sono stati trovati in secca durante la campagna di campionamento.

Lago di Prespa: L'apporto fluviale costituisce invece per il bilancio del lago Prespa circa i 2/3 delle entrate totali. Il corso d'acqua principale è il Golema (portata media annua: 0,345 m<sup>3</sup>/s), che sfocia nella parte settentrionale del lago, scorrendo su territorio macedone. Due corsi d'acqua minori, il Brajcinska (portata media annua: 0,295 m<sup>3</sup>/s) e l'Agios Germanos, sfociano entrambi nella parte orientale del lago, sebbene il primo scorra su territorio macedone e il secondo su territorio albanese (Popovska e Sekovski, 2011).

#### 5.3.3. Precipitazioni

Lago di Ohrid: La quantità di precipitazioni medie annuali registrate nelle stazioni presenti in questo bacino sono: stazione di Ohrid 698,3 mm/a; stazione di Struga 793,1 mm/a; stazione di St. Naum 888,6mm/a (Popovska e Bonacci, 2007).

Lago di Prespa: La precipitazioni medie annuali per l'area del lago Prespa è 735 mm/a, anche se questo dato varia molto spazialmente. Si passa infatti dai 910 mm/a di precipitazioni nel lato Ovest (stazione di Gorice) ai 596 mm/a di precipitazione sul lato orientale del lago (stazione di Koula), (Anovski et al., 2001).

#### 5.3.4. Deflusso

Lago di Ohrid: Le principali uscite idrologiche del lago di Ohrid sono rappresentate per il 60% dall'acqua drenata a nord dal Crn Drim, e per il 40% dall'evaporazione (Matzinger et al., 2006; Watzin et al., 2002). Il Crn Drim o Black Drim è l'unico emissario dell'intero bacino, ha una portata media su base annua di 22 m<sup>3</sup>/s, per un deflusso totale medio annuo di 693,8x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> (INWEB/UNESCO,2004). Il Crn Drim scorre verso nord, attraversando il confine fra Macedonia e Albania, dove si congiunge al White Drin, che si



origina invece in Kosovo, formando il Drim, che sfocia infine nel Mar Adriatico. Aldilà del suo valore naturale, il fiume Drim è molto importante per le economie dei paesi che lo condividono, poiché ne sfruttano le acque per scopi agricoli, energetici e di approvvigionamento. Il Drim è il più lungo fiume albanese, e gli impianti idroelettrici che sono stati costruite lungo il suo percorso forniscono quasi il 90% della capacità elettrica totale dell'Albania (Ose, 2009). Anche in territorio macedone sono state costruite due grandi dighe lungo il percorso del Black Drin, che hanno originato altrettanti bacini artificiali, Globocica e Spilje.

Lago di Prespa: Come già detto il lago Prespa non viene drenato da alcun corso d'acqua, ma solamente dai condotti carsici comunicanti col lago di Ohrid. Approssimativamente il 50% delle perdite d'acqua di Prespa sono dovute al deflusso sotterraneo, e il restante 50% è dovuto all'evaporazione (Anovski et al., 2001).

Non è semplice stilare un bilancio idrogeologico di Prespa utilizzando i dati degli ultimi anni poiché, dopo il 1987, si è assistito ad un brusco e continuo calo del livello delle acque (Anovski et al., 2001). Sono disponibili dati sul livello delle acque del lago che ricoprono il periodo 1951 - 2011. Dal 1951 al 1987 il livello dell'acqua è oscillato tra gli 852 - 848 m s.l.m. Una caduta di oltre 5 m è stata riscontrata nelle acque del Grande Prespa tra il 1987 e il 1995, che ha portato il livello delle acque del lago a circa 844 m s.l.m. Successivamente un ulteriore calo di circa 2,2 m si è verificata tra il 2000 e il 2002. La situazione nel 2011 è che il livello del lago oscilla fra gli 843 e gli 845 m s.l.m (van der Schriek e Giannakopoulos). Questo abbassamento è molto preoccupante poiché mette direttamente a rischio, oltre alle risorse idriche, la biodiversità del bacino idrico

interconnesso Prespa – Ohrid - Drim, che si estende in Macedonia, Albania e Grecia. La riduzione del livello del lago comporta infatti l'aumento della concentrazione di inquinanti, ed accelera il processo di eutrofizzazione già in corso, che va poi ad influire su tutta l'area del bacino idrico a valle (van der Schriek e Giannakopoulos). Le cause della caduta del livello sono ancora poco comprese, ma sono state collegate a tre possibili fattori: i cambiamenti climatici, l'estrazione d'acqua da parte dei paesi che condividono il lago, o un cambiamento nel drenaggio delle acque del lago (Anovski et al., 2001). Il fatto poi che le informazioni sull'uso dell'acqua in ogni Paese non siano disponibili, e che non è mai stato stabilito uno scambio di dati fra Paesi, rende la ricerca più complicata. Nella Tabella 5.3-2 sono riportati i risultati dei bilanci calcolati e pubblicati da Anovski et al., 2001; INWEB/UNESCO, 2004.

*Tabella 5.3-2 Bilancio idrologico dei bacini di Ohrid e Prespa. Risultati dei dati pubblicati da Anovski et al., 2001; INWEB/UNESCO, 2004.*

Bilancio idrologico dei bacini di Ohrid e Presa	Dati da Anovski et al., 2001				Dati INWEB/UNESCO, 2004	
	Piccolo lago Prespa		Grande Lago Prespa		Lago di Ohrid	
	Afflusso ( $10^6 m^3$ )	Deflusso ( $10^6 m^3$ )	Afflusso ( $10^6 m^3$ )	Deflusso ( $10^6 m^3$ )	Afflusso ( $10^6 m^3$ )	Deflusso ( $10^6 m^3$ )
Precipitazioni	29,4	/	186	/	276,6	/
Flusso superficiale	82,8	41	340	/	380,6	693,8
Flusso sotterraneo	/	/	8	245	323,6	/
Evaporazione	/	53,5	/	279	/	408
Irrigazione	/	15	/	10		
TOTALE	≈110	≈110	534	534	1056,5	1101,8

#### 5.4. Stato del lago di Ohrid

Le peculiarità del lago di Ohrid, in particolare le due grandi dimensioni ed il basso carico totale di nutrienti nelle acque, lo rendono un lago oligotrofico ed oligomittico (Matzinger et al., 2007; Hadzisce, 1966). I laghi vengono divisi termicamente in tre strati: lo strato superficiale (nell'ordine di alcuni metri) risulta influenzato dalla temperatura

esterna, e viene chiamato epilimnio. Nello strato immediatamente sottostante all'epilimnio la temperatura varia rapidamente con la profondità, esso viene chiamato metalimnio. Segue poi, se il lago è abbastanza profondo, uno strato in cui la temperatura si mantiene costante intorno ai 4°C, a cui corrisponde la minore densità dell'acqua, questo strato è detto ipolimnio. Al variare delle condizioni climatiche e della profondità del corpo lacustre può verificarsi la condizione in cui tutta la colonna d'acqua si trova a 4°C, e nelle quali scompare la stratificazione termica, in queste condizioni il vento può innescare un rimescolamento completo delle acque. Nei laghi oligomittici questa fase di piena circolazione non è regolare negli anni. Per quanto riguarda il caso specifico del lago di Ohrid un mixing convettivo completo delle acque si verifica mediamente ogni 7 anni, durante inverni particolarmente rigidi, quando viene stabilita l'omotermia del corpo d'acqua (Hadzisce 1966; Matzinger et al., 2006b). Nonostante l'irregolarità con cui avviene il mixing convettivo si è osservato che la concentrazione dell'ossigeno disciolto (DO) al di sotto dei 200 m di profondità non scende mai sotto i 6 mg/l (Matzinger et al., 2007). Un ambiente oligotrofico è tipico di sistemi acquatici caratterizzati da povertà di sostanze nutritive disciolte: tipicamente sono i laghi profondi, in cui l'ossigeno è presente in quantità costante negli strati più profondi (ipolimnio), ma manca una circolazione completa dell'acqua che riporti in superficie i nutrienti derivanti dalla decomposizione dei detriti del fondo. Questa condizione è fondamentale per la sopravvivenza delle numerose specie endemiche e relitte che rendono il lago di Ohrid uno dei principali hotspot di biodiversità in Europa (il numero di specie endemiche è almeno 212) (Wagner e Wilke, 2011). Questo delicato equilibrio può essere alterato dalla presenza nell'ecosistema acquatico di dosi troppo elevate di sostanze nutritive come azoto, fosforo o zolfo,

provenienti da fonti naturali o antropiche (come i fertilizzanti, alcuni tipi di detersivo, gli scarichi civili o industriali), e il conseguente degrado dell'ambiente divenuto asfittico (processo di eutrofizzazione). Diversi studi sono stati condotti sul pericolo di eutrofizzazione nel lago di Ohrid, sia relativo all'inquinamento diretto delle città costiere e dei campi agricoli, sia relativo all'influenza che possono avere le acque sotterranee provenienti dal lago Prespa (Matzinger et al., 2007; Kostoski et al., 2011; Matzinger et al., 2006). Il lago Prespa, sebbene abbia una superficie simile, è molto meno profondo del lago di Ohrid, mostrando perciò delle caratteristiche eutrofiche (Matzinger et al., 2006). Eutrofici sono laghi poco profondi con larghe rive, paludose o no, con acque chiare verdi o gialle, ricche di sali umici e di fitoplancton. Non a caso il lago Prespa è caratterizzato dalla presenza di larghe cinture di canneti, ed è un importante luogo di riproduzione per varie specie di uccelli acquatici (Crivelli, 1996; Nastov, 1997), mentre sono state individuate molte meno specie endemiche rispetto al lago di Ohrid (Karaman, 1971; Crivelli et al., 1997; Shapkarev, 1997).

#### 5.4.1. Rischio eutrofizzazione per il lago di Ohrid

Diversi studi concordano sul fatto che la crescente pressione antropica mette a rischio l'oligotrofia del lago di Ohrid. Questo perché nelle aree popolate non esistono sistemi di trattamento dei liquami o sono inefficienti, conseguenza è la grande quantità di sostanze nutritive proveniente da scarichi civili e industriali che raggiungono direttamente le acque del lago. Inoltre anche l'intensivo uso dei fertilizzanti e l'abuso di pesticidi si pensa comporti direttamente l'eutrofizzazione del lago, visto che l'agricoltura è largamente praticata, in maniera particolare a Nord e a Sud - Ovest del bacino di Ohrid (Kostoski et al., 2010). Attraverso un monitoraggio dei flussi di nutrienti esterni ed interni al lago di

Ohrid è stata riscontrata una progressiva eutrofizzazione. Il lago è fortunatamente ancora oligotrofico, con alte concentrazioni di ossigeno disciolto nelle acque più profonde, indispensabile per la fauna endemica sub - litorale e di acque profonde. La quantità di ossigeno disciolto nell'ipolimnio non è però sensibile solamente ai cambi antropogenici del carico di P, ma anche ai cambiamenti climatici. Il riscaldamento globale infatti comporterebbe una decrescita nel mixing verticale delle acque, e quindi una convezione profonda completa meno frequente. Inoltre questi due effetti, l'aumento di P antropogenico e il riscaldamento globale, si amplificano a vicenda. Uno studio ha concluso che per evitare che l'ossigeno disciolto cada al disotto dei livelli minimi attuali dato il riscaldamento atmosferico atteso di 0,04°C all'anno, il carico di P dovrà essere diminuito del 50% nelle prossime decadi. Comunque, perfino con una simile riduzione del carico di P, l'anossia è comunque attesa per la fine del secolo, sempre considerando il tasso di riscaldamento previsto (Matzinger et al., 2007).

## 5.5. *Idrogeologia*

Dal punto di vista idrogeologico, gli ammassi rocciosi della regione dei laghi Ohrid - Prespa sono classificati come acquiferi porosi, acquiferi carsici e fessurati, acquiferi fessurati e formazioni praticamente impermeabili (Eftimi et al., 2001), (Figura 5.5-1).

### 5.5.1. Acquiferi porosi

Gli acquiferi porosi sono costituiti da sedimenti non consolidati del Quaternario, principalmente di origine alluvionale. Gli strati degli acquiferi porosi sono generalmente composti da sabbie e ghiaie, intercalati con strati argillosi. Nelle valli e nelle piane di

Struga, Ohrid, Resen e Pogradec gli acquiferi sono costituiti da strati sabbiosi moderatamente produttivi (Eftimi et al., 2001).

#### 5.5.2. Acquiferi fessurati

Gli acquiferi fessurati sono costituiti da una grande varietà di rocce differenti, con diversa produttività. Le rocce serpentinitiche ultrabasiche che affiorano estesamente sul fianco occidentale del lago di Ohrid, ed in minore misura a Nord del lago, possono essere classificate solo localmente come rocce - serbatoio. Alcune arenarie e conglomerati Paleogenici - Neogenici possono essere classificati come rocce acquifere. Le rocce metamorfiche Paleozoiche e del Triassico sono classificate come acquiferi a bassa produttività. Queste litologie costituiscono la maggior parte della porzione Nord e N - E del bacino di entrambi i laghi Ohrid e Prespa, e poiché il contributo di queste rocce è molto basso il drenaggio estivo di alcuni fiumi come il Golema e il Briachinska si riduce fortemente. Alcune rocce come i flysh Paleogenici, e alcuni depositi argillosi Pliocenici e Quaternari sono classificati come impermeabili (Eftimi et al., 2001).

#### 5.5.3. Acquiferi carsici

Gli acquiferi più importanti nell'area di studio sono costituiti dalle rocce carsiche, per via della loro capacità di immagazzinare grandi quantità di acqua e per la loro elevata conducibilità idraulica. Grandi sistemi carsici si sono sviluppati nei calcari Triassici dei monti Petrinska, Galicica e Mali-i-Thate, localizzati tra i laghi Ohrid e Prespa, e dei monti Ivan, Vrondero e Varvios al margine meridionale del lago Prespa. Altri corpi carbonatici di dimensioni molto minori, frammentati dall'intensa attività tettonica, affiorano diffusamente

in tutta l'area di studio. Per via dell'intensa carsificazione la maggior parte delle rocce carbonatiche presenti nell'area presentano un'accentuata porosità secondaria. Ad aumentare l'intensità del carsismo hanno contribuito anche gli intensi processi tettonici di fagliazione e *uplifting*. Evidenze superficiali del carsismo sono l'alta concentrazione di forme come doline, polje e inghiottitoi. Gli inghiottitoi in particolare sono considerati il principale fenomeno carsico che permette la connessione fra le acque superficiali e sotterranee. Una serie di inghiottitoi e grotte possono essere osservati sul fianco orientale dei monti Galicica – Mali-i-Thate al livello delle acque del lago Prespa, che fungono da ricarica per l'acquifero carsico, che andrà poi ad alimentare le sorgenti del lago di Ohrid (Eftimi et al., 2001).

Figura 5.5-1 Rappresentazione schematica dei principali acquiferi presenti nei bacini di Ohrid e Prespa. In Verde: acquifero carsico – in marrone: acquifero fessurato – in giallo: acquifero poroso.







## 6. Metodi di Analisi

---

### 6.1. *Metodi di Campionamento*

Il campionamento è una fase estremamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che di conseguenza incide in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato dell'analisi. Durante la campagna del 2014 è stato effettuato un campionamento nel quale si è cercato nei limiti del materiale cartografico disponibile, di campionare corsi d'acqua che scorrevano nelle principali formazioni. Tendenzialmente si è cercato di campionare, ove possibile, il corso d'acqua nella zona più vicina alla sorgente, riflettendo così il chimismo più prossimo alle caratteristiche dell'acquifero d'origine, e nella porzione più a valle, nei punti di confluenza con altri corsi minori, in modo tale da evidenziare eventuali variazioni sul chimismo durante il tragitto. Per quanto riguarda le sorgenti, il campionamento è stato più complicato, data la mancanza di un database regionale e dunque sulla conoscenza della loro ubicazione. Per cui sono stati raccolti solo pochi campioni di alcune sorgenti molto importanti e ben note come St. Naum. Per le altre, l'unica fonte di informazione è stata la Carta Geologica di base della Jugoslavia, in scala 1:100 000 del 1977, foglio di Ohrid, dove peraltro le fonti e i pozzi vengono indicate con lo stesso simbolo.

### 6.2. *Analisi di Campagna*

Tra il 2 e il 9 luglio 2014 sono stati raccolti 42 campioni di acque provenienti da sorgenti e dai principali alvei fluviali che immettono nel lago di Ohrid e nel lago Prespa.

Pertanto sono stati campionati i fiumi Koseska e Sateska (settore macedone) e Cerava (settore albanese) per quanto riguarda il lago Ohrid, e, il Fiume Golema attinente al lago Prespa. Inoltre sono stati campionati il Crn Drim o Black Drim che è l'unico fiume che drena il lago di Ohrid e dunque l'intero bacino dei laghi, e il fiume Treska, un affluente di destra del fiume Vardar che attraversa la capitale Skopje. Il piano di campionamento ha permesso quindi la copertura di un'ampia area del settore occidentale della Macedonia, dedicando i primi giorni al campionamento del F. Treska, che ci ha permesso di ampliare le conoscenze del settore più Nord - orientale della nostra area di studio spingendosi fino al lago artificiale Kodjak. Nei giorni successivi è stata rivolta l'attenzione all'area del bacino di Ohrid, dedicandosi sia al settore macedone che albanese. In quest'ultima area sono stati prelevati 7 campioni, un numero piuttosto basso considerando l'area indagata (ca. 160 km<sup>2</sup>), ma comunque accettabile considerando il carattere strettamente stagionale dei torrenti con andamento trasversale al lago e alla presenza di un acquifero piuttosto limitato che non ha permesso l'individuazione di numerose sorgenti. Per quanto riguarda il settore macedone sono stati raccolti 21 campioni in particolare dai fiumi principali che alimentano il lago, e dall'unico fiume che drena l'intero bacino. Inoltre sono stati prelevati campioni delle acque del lago di Ohrid e uno delle acque del lago Prespa nello stesso punto in cui erano stati campionati durante le campagne degli anni passati. Il numero di campioni a disposizione per lo studio di tesi è stato incrementato con i campioni raccolti nelle passate campagne, del 2013 e del 2012, arrivando ad un numero totale di 72 campioni. Durante le campagne del 2013 e 2012 sono stati raccolti campioni nei parchi nazionali del Mavrovo e del Pelister, rispettivamente posti uno a Nord del lago di Ohrid, e l'altro ad Est del lago Prespa. Inoltre sono state campionate le acque del lago in 9 punti,

alcuni in corrispondenza dei paesi Radozhda, Peshtani, Struga. Altri all'interno del convento di St. Naum dove sono situate le principali risorgenze e infine a ridosso dei principali immissari del lago.

All'atto del campionamento sono state misurate la Temperatura di acqua e aria, il pH e la conducibilità mediante una sonda multiparametrica (HD2156.2 DELTA OHM). Lo strumento è stato calibrato all'inizio di ogni giorno di campionamento per quanto riguarda il pH e la conducibilità. Per il pH sono state usate soluzioni tampone a pH nominale di 4.00 e 7.00 alla temperatura di 25°C e la misura in campo è stata eseguita per un tempo sufficiente ad avere un valore stabile. Per la conducibilità i valori sono stati riportati a 25°C e lo strumento calibrato ogni volta con soluzioni a conducibilità nominale di 147 e 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C. Inoltre è stata misurata l'alcalinità totale per titolazione acidimetrica con microburetta, usando HCl 0.1N come agente titolante e metil-arancio come indicatore. Per i campioni con alcalinità più bassa è stato utilizzato HCl ad una concentrazione 0,01N come agente titolante.

Direttamente sul sito di prelievo, sono state effettuate anche le necessarie operazioni di filtrazione e filtrazione - acidificazione per stabilizzare i campioni. In particolare, sono state prelevate le seguenti aliquote:

- 125 ml di campione "tal quale" in bottiglia PE per l'analisi degli anioni, della Silice e degli isotopi dell'acqua;
- 50 ml di campione in bottiglia PE filtrato a 0.45  $\mu\text{m}$  con filtro monouso a siringa di acetato di cellulosa e acidificato con HCl 1:1 per l'analisi di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- 50 ml di campione in bottiglia PE, precedentemente lavata con acido nitrico, filtrato a 0.45  $\mu\text{m}$  con filtro monouso a siringa di acetato di cellulosa e acidificato

con HNO<sub>3</sub> ultrapuro 1:1 per l'analisi della concentrazione totale di metalli in tracce, Sr e Ba.

Tutte le operazioni sono state eseguite nel più breve tempo possibile in modo da minimizzare i contatti con l'atmosfera e l'alterazione del campione stesso. Nel caso dei campioni non acidificati i contenitori sono stati riempiti fino all'orlo, per evitare il contatto con l'aria che potrebbe alterare la chimica delle acque. Inoltre tutti i campioni sono stati conservati prima dell'analisi in frigorifero a 4°C. Infine è stata stabilita la posizione esatta di ciascun punto di campionamento con un GPS. Nella Tabella 6.2-1 vengono elencati i tipi di prelievo di ogni singolo campione.

Tabella 6.2-1 Elenco dei campioni con le rispettive aliquote prelevate durante le campagne estive degli anni 2012, 2013 e 2014.

Bacino	Campione	50ml FAHCl	50ml FAHNO <sub>3</sub>	125ml TQ	Bacino	Campione	50ml FAHCl	50ml FAHNO <sub>3</sub>	125ml TQ
F. Sateska	OH 50	x	x	x	F. Golema	OH 62		x	x
	OH 51	x	x	x		OH 63		x	x
	OH 52	x	x	x		OH 64		x	x
	OH 53	x	x	x		OH 65	x	x	x
	OH 54	x	x	x		P_NPW1		x	x
	OH 55	x	x	x		WPI 096			
	OH 56	x	x	x		WPI101	x	x	x
	BELIZA	x	x	x		WPI113	x	x	x
F. Crn Drin	MVC1	x	x	x	F. Koseska	LIBW2	x	x	x
	MVW2 2012	x	x	x		LP1	x	x	x
	MVW3 2012	x	x	x		OH 59	x	x	x
	MVW4 2012	x	x	x		OH 60	x	x	x
	MVW5 2012	x	x	x		OH 61	x	x	x
	MVW6 2012	x	x	x		OH 66		x	x
	MVW4 2013	x	x	x		OH 70		x	x
	MVW5 2013	x	x	x	Albania	ALB 2	x	x	x
	MVW6 2013	x	x	x		ALB 4	x	x	x
	OH 57	x	x	x		ALB 5	x	x	x
	OH 58	x	x	x		ALB 6	x	x	x
	OH 67		x	x		ALB 7	x	x	x
	STRUGA	x	x	x		ALB 8	x	x	x
	WP156	x	x	x		ALB 9	x		x
	WP157	x	x	x	F. Treska	WP165	x	x	x
	WP162	x	x	x		TRK2	x	x	x
Lago di Ohrid	LOH01	x	x	x		TRK3	x	x	x
	LOH02	x	x	x		TRK4	x	x	x
	LOH03	x	x	x		TRK5	x	x	x
	LOH04	x	x	x		TRK6	x	x	x
	LOH05	x	x	x		TRK8	x	x	x
	LOH06	x	x	x		TRK9	x	x	x
	LOH07	x	x	x		TRK10	x	x	x
	LOHW07	x	x	x		TRK11	x	x	x
	LOHW08	x	x	x		TRK12	x	x	x
	OH 68		x	x		TRK13	x	x	x
	OH 69		x	x		TRK14	x	x	x
	ST.NAUM	x	x	x		TRK16	x	x	x

### 6.3. *Analisi di Laboratorio*

Le analisi chimiche e isotopiche delle acque sono state effettuate presso i laboratori dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse (I.G.G.) del CNR di PISA.

Le analisi degli anioni disciolti ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sono state effettuate mediante cromatografia liquida a scambio ionico, utilizzando un cromatografo DX100 della Dionex dotato di colonna IonPac AS4A 5 $\mu\text{m}$  e rilevatore a conducibilità soppressa SRS. Come eluente è stata utilizzata una soluzione  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1,8 mmol/L)  $\text{NaHCO}_3$  (1,7 mmol/L) a concentrazione di carbonati e bicarbonati di alcalinità totale di 5.3 meq/L. I campioni, se necessario, sono stati diluiti per rientrare nel *range* degli standards. Inoltre ad ogni campione e agli standard è stata aggiunta una quantità di soluzione eluente in modo da ridurre gli effetti del “picco dell'acqua” (Clesceri et al., 1998).

I cationi maggiori ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) sono stati misurati mediante uno spettrofotometro di assorbimento atomico (Perkin - Elmer mod. 3110) a singolo raggio, dotato di bruciatore a fiamma. Per la determinazione dell'assorbimento atomico sono state utilizzate come sorgenti lampade a catodo cavo:

- Perkin Elmer Lumina™ Lamp  $\text{K}^+$  (current operating 12mA,  $\lambda=766.5\text{nm}$ )
- Perkin Elmer Intensitron™ Lamp  $\text{Na}^+$  (current operating 8-10mA,  $\lambda=589\text{nm}$ )
- Perkin Elmer Intensitron™ Lamp  $\text{Ca}^{2+}$  (current operating 10-25mA,  $\lambda=423\text{nm}$ )
- Perkin Elmer Intensitron™ Lamp  $\text{Mg}^{2+}$  (current operating 10-25mA,  $\lambda=285\text{nm}$ )

I metalli disciolti (Fe, Mn, Cr, Ni) e gli elementi minori (Sr, Ba) sono stati determinati utilizzando uno spettrometro a emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente

(ICP-OES, modello Optima 200DV della Perkin Elmer), dotato di un nebulizzatore a ultrasuoni.

L'analisi della Silice monomerica è stata effettuata utilizzando il metodo che sfrutta la formazione del complesso blu beta - silico molibdeno. L'intervallo di concentrazione del metodo è 0.2 - 3 mg/L, la lettura è stata eseguita usando alla lunghezza d'onda  $\lambda=420\text{nm}$  usando uno spettrofotometro UV-VIS Jasco V-530. L'analisi è stata eseguita sui campioni tal quali, con impiego dei reattivi del kit analitico "Visicolor HE Silicio".

Per quanto riguarda la preparazione degli standard usati per la costruzione delle curve di calibrazione si sottolinea che:

- le soluzioni usate sono state preparate per diluizione di soluzioni madre concentrate (1000 mg/L) acquistate come soluzioni certificate, oppure preparate per pesata a partire da sali di alta purezza;
- le soluzioni standard usate nel corso dell'analisi sono state preparate giornalmente e analizzate più volte durante la giornata, oltre che a inizio e a fine analisi, per avere un controllo delle eventuali derive strumentali.

Anche la composizione degli isotopi stabili dei campioni di acqua è stata determinata presso i laboratori IGG-CNR di Pisa. Il  $\delta^{18}\text{O}$  dell'acqua è stata determinato dopo il raggiungimento dell'equilibrio con la  $\text{CO}_2$  (Epstein e Mayeda, 1953). Le misurazioni isotopiche sono state effettuate su uno spettrometro di massa Thermo Finnigan MAT-252. La composizione isotopica dell'idrogeno ( $\delta^2\text{H}$ ) è stata determinata mediante l' $\text{H}_2$  generato

per idrolisi dell'acqua con Zn (modificato da Coleman et al., 1982) e analizzati mediante lo spettrometro di massa Geo20-20 (Europa Scientific). Tutte le misurazioni sono state effettuate sulla base degli standard di laboratorio che sono stati periodicamente tarati sulla base degli standard internazionali raccomandati dall'AIEA. La precisione di misura è stata migliore di  $\pm 0,1 \text{ ‰}$  per  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\pm 2 \text{ ‰}$  per  $\delta^2\text{H}$ .

Il profilo completo delle analisi eseguite è riportato nella Tabella 6.3-1.

*Tabella 6.3-1 Profilo analitico completo delle analisi effettuate presso i laboratori dell'istituto di Geoscienze e Georisorse (I.G.G.) del CNR di Pisa.*

<b>PROFILO ANALITICO</b>	
<b>Analisi sul campo</b>	
Temperatura °C	
pH a 25°C	
Conducibilità a 25°C ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	
<b>Analisi in laboratorio</b>	
<i>Costituenti principali</i>	<i>Metalli in traccia</i>
Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Cromo (Cr)
Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Ferro (Fe)
Sodio ( $\text{Na}^+$ )	Stronzio (Sr)
Potassio ( $\text{K}^+$ )	Bario (Ba)
Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )	Manganese (Mn)
Cloro ( $\text{Cl}^-$ )	Nichel (Ni)
Solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	<i>Isotopi</i>
Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )	Ossigeno ( $^{18}\text{O}$ )
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	Deuterio ( $^2\text{H}$ )





## 7. Risultati

---

### 7.1. Descrizione dei dati geochimici

Effettuata l'analisi chimica dei campioni, prima di procedere alla classificazione geochimica delle acque ed alle successive fasi interpretative, è necessario eseguire un controllo della qualità dei dati analitici. A tal fine è stato verificato il bilancio dei costituenti ionici principali: infatti, dovendo essere soddisfatta la condizione di elettroneutralità della soluzione acquosa, la somma delle concentrazioni dei costituenti cationici deve essere uguale, entro limiti accettabili ( $\pm 10\%$  secondo gli Standard Methods, Clesceri et al., 1998), alla somma delle concentrazioni dei costituenti anionici, entrambe espresse in meq/L. Questa condizione è risultata essere soddisfatta per tutte le acque campionate. In particolare nella Tabella 7.1-1 viene riportata la distribuzione di frequenza dei bilanci calcolati dalla quale si nota che il 68% delle analisi presentava uno sbilancio inferiore al 4%, evidenziando dunque l'ottima qualità dei dati analitici relativi a cationi ed anioni principali. I risultati analitici relativi a 72 campioni prelevati sono riportate nelle Tabella 7.1-2, 3, 4.

Tabella 7.1-1 Distribuzione di frequenza dei bilanci calcolati.

<b>Sbilanciamento cariche %</b>	<b>Frequenza</b>	<b>Cumulativa %</b>
0 - 0,5	8	11
0,5 - 1	9	24
1 - 2	8	35
2 - 4	24	68
4 - 6	23	100

Tabella 7.1-2 Risultati delle analisi geochimiche ed isotopiche e valore dei parametri misurati in campagna relativi ai bacini del F. Treska e F. Sateska.

a)	BACINO	CAMPIONE	ANIONI PRINCIPALI				CATIONI PRINCIPALI				SILICE	PARAMETRI FISICI			ISOTOPI	
			Cl <sup>-</sup> mmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	Ca <sup>2+</sup> mmol/L	Mg <sup>2+</sup> mmol/L	Na <sup>+</sup> mmol/L	K <sup>+</sup> mmol/L		T °C	EC µS/cm	pH	<sup>18</sup> O ‰ V-SMOW	<sup>2</sup> H ‰ V-SMOW
F. Treska		TRK2	0,052	0,005	0,098	8,083	1,419	2,677	0,183	0,016	0,106	20,5	742	7,8	-8,72	-61,77
		TRK3	0,055	0,018	0,088	9,200	2,508	2,355	0,054	0,014	0,109	17,6	870	7,0	-9,31	-66,44
		TRK9	0,042	0,011	0,071	6,150	1,776	1,484	0,044	0,021	0,088	13,9	608	7,4	-10,01	-68,76
		TRK8	0,046	0,017	0,073	6,350	1,892	1,398	0,052	0,023	0,112	13,9	627	7,9	-9,17	-65,92
		TRK10	0,120	0,038	0,107	3,250	0,910	0,794	0,154	0,036	0,171	18,8	371	7,3	-9,91	-67,27
		TRK14	0,326	0,043	0,104	4,650	1,844	0,570	0,363	0,031	0,093	16,0	641	7,9	-9,57	-67,83
		TRK6	0,046	0,021	0,097	1,800	0,633	0,379	0,107	0,022	0,163	14,4	241	7,6	-9,43	-67,69
		TRK16	0,406	0,021	0,083	4,550	2,065	0,222	0,382	0,025	0,105	8,2	682	7,7	-9,89	-67,64
		BELIZA	0,006	0,007	0,009	2,400	1,086	0,172	0,005	0,002	0,021	8,9	159	8,1		
		TRK12	0,058	0,000	0,077	1,630	0,659	0,168	0,062	0,040	0,098	18,7	181	9,9	-9,43	-66,66
		TRK11	0,047	0,020	0,061	5,030	2,290	0,164	0,109	0,045	0,171	12,8	543	6,8	-9,10	-64,70
		TRK13	0,046	0,051	0,081	0,603	0,239	0,116	0,142	0,045	0,215	16,6	85	7,2	-8,70	-63,61
		WP165	0,022	0,000	0,049	1,667	0,742	0,105	0,046	0,014	0,098	18,3	177	8,1		
		TRK5	0,059	0,022	0,051	0,467	0,171	0,092	0,122	0,026	0,217	15,0	72	7,0	-10,09	-68,30
F. Sateska		TRK4	0,033	0,017	0,034	0,523	0,205	0,081	0,083	0,017	0,184	14,8	69	7,1	-9,76	-66,35
		OH 52	0,055	0,015	0,106	4,930	1,893	0,614	0,174	0,033	0,040	13,5	505	8,1	-9,62	-68,14
		OH 56	0,069	0,035	0,118	3,960	1,493	0,500	0,039	0,032	0,154	16,4	417	7,8	-8,89	-64,11
		OH 53	0,045	0,007	0,123	3,560	1,493	0,382	0,130	0,024	0,157	11,4	398	7,3	-9,68	-66,67
		OH 55	0,065	0,025	0,052	2,260	0,852	0,271	0,104	0,016	0,037	14,0	272	7,8	-9,52	-64,69
		OH 50	0,061	0,000	0,175	2,530	1,214	0,270	0,105	0,015	0,131	13,0	290	7,9	-9,60	-64,65
		OH 51	0,069	0,011	0,148	3,200	1,390	0,253	0,100	0,017	0,038	11,7	367	7,4	-9,09	-65,26
		OH 54	0,028	0,000	0,087	0,900	0,395	0,088	0,098	0,017	0,160	17,0	105	7,9	-9,97	-66,45

Tabella 7.1-3 Risultati delle analisi geochimiche ed isotopiche e valore dei parametri misurati in campagna relativi ai bacini del F. Crn Drim e F. Golema.

b)	CAMPIONE	ANIONI PRINCIPALI				CATIONI PRINCIPALI				SILICE	PARAMETRI FISICI			ISOTOPI	
		Cl <sup>-</sup> mmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	Ca <sup>2+</sup> mmol/L	Mg <sup>2+</sup> mmol/L	Na <sup>+</sup> mmol/L	K <sup>+</sup> mmol/L		T °C	EC µS/cm	pH	<sup>18</sup> O ‰ V-SMOW	<sup>2</sup> H ‰ V-SMOW
F. Crn Drim	WP157	0,178	0,046	0,222	4,366	1,776	0,576	0,260	0,021	0,173	19,7	517	7,7		
	STRUGA	0,088	0,000	0,069	2,200	0,702	0,359	0,149	0,033	0,000	23,9	227	8,3	-3,81	-34,90
	OH 57	0,062	0,023	0,128	3,100	1,403	0,328	0,114	0,023	0,051	16,4	348	8,2	-7,65	-57,38
	MVW2 2012	0,010	0,006	0,022	2,450	1,031	0,225	0,020	0,002	0,033	17,9	203	8,5	-11,17	-72,70
	WP156	0,052	0,019	0,110	2,600	1,112	0,224	0,113	0,025	0,132	10,5	312	7,5		
	MVW5 2012	0,025	0,007	0,033	2,700	1,203	0,220	0,061	0,012	0,123	13,5	206	8,2	-10,95	-72,40
	MVW5 2013	0,002	0,000	0,005	2,675	1,139	0,198	0,011	0,003	0,089	10,1	164	8,4		
	MVC1	0,008	0,008	0,011	1,710	0,711	0,160	0,011	0,001	0,025	17,0	170	8,6		
	MVW6 2012	0,027	0,039	0,024	1,230	0,503	0,116	0,054	0,011	0,109	14,0	106	7,81	-11,07	-74,30
	MVW6 2013	0,003	0,002	0,003	1,330	0,544	0,110	0,002	0,001	0,056	10,4	96	8,1		
	MVW4 2012	0,014	0,005	0,025	2,430	1,070	0,090	0,030	0,005	0,054	12,5	172	8,2	-10,86	-62,20
	OH 58	0,046	0,000	0,059	3,350	1,656	0,083	0,072	0,013	0,100	10,4	383	7,5		
F. Golema	WP162	0,029	0,003	0,036	2,560	1,267	0,081	0,064	0,007	0,118	12,5	307	7,5		
	MVW4 2013	0,003	0,001	0,006	2,300	1,042	0,074	0,014	0,002	0,082	9,8	152	8,4		
	MVW3 2012	0,010	0,000	0,015	0,953	0,417	0,043	0,031	0,006	0,056	20,8	91	6,9	-10,79	-82,00
	OH 67	0,040	0,015	0,022	2,060	0,855	0,000	0,047	0,007	0,078	8,4	232	7,9	-9,67	-65,79
	OH 62	0,096	0,000	0,006	38,584	8,095	8,156	6,928	0,419	1,759	13,7	3540	6,1	-9,80	-69,68
	OH 63	0,171	0,019	0,049	3,230	1,283	0,374	0,235	0,039	0,065	17,9	363	7,7	-9,47	-64,47
	OH 65	0,152	0,000	0,104	1,900	0,715	0,307	0,256	0,054	0,016	25,6	226	8,7	-2,08	-22,79
	OH 64	0,046	0,010	0,227	2,860	1,450	0,247	0,088	0,019	0,036	17,3	361	7,9	-8,82	-63,33
	P_NPW1	0,032	0,032	0,053	0,367	0,112	0,073	0,147	0,015	0,321	16,0	58	7,1	-10,25	-65,50
	WPI113	0,003	0,001	0,002	0,161	0,054	0,026	0,010	0,002	0,140	16,0	24	7,0		
	WPI101	0,006	0,002	0,013	0,077	0,021	0,012	0,037	0,002	0,099	16,2	18	6,5		
	WPI 096	0,005	0,003	0,004	0,060	0,023	0,012	0,004	0,000	0,091	16,1	15	6,4		

Tabella 7.1-4 Risultati delle analisi geochimiche ed isotopiche e valore dei parametri misurati in campagna relativi ai bacini del F. Koseska, lago di Ohrid e settore albanese.

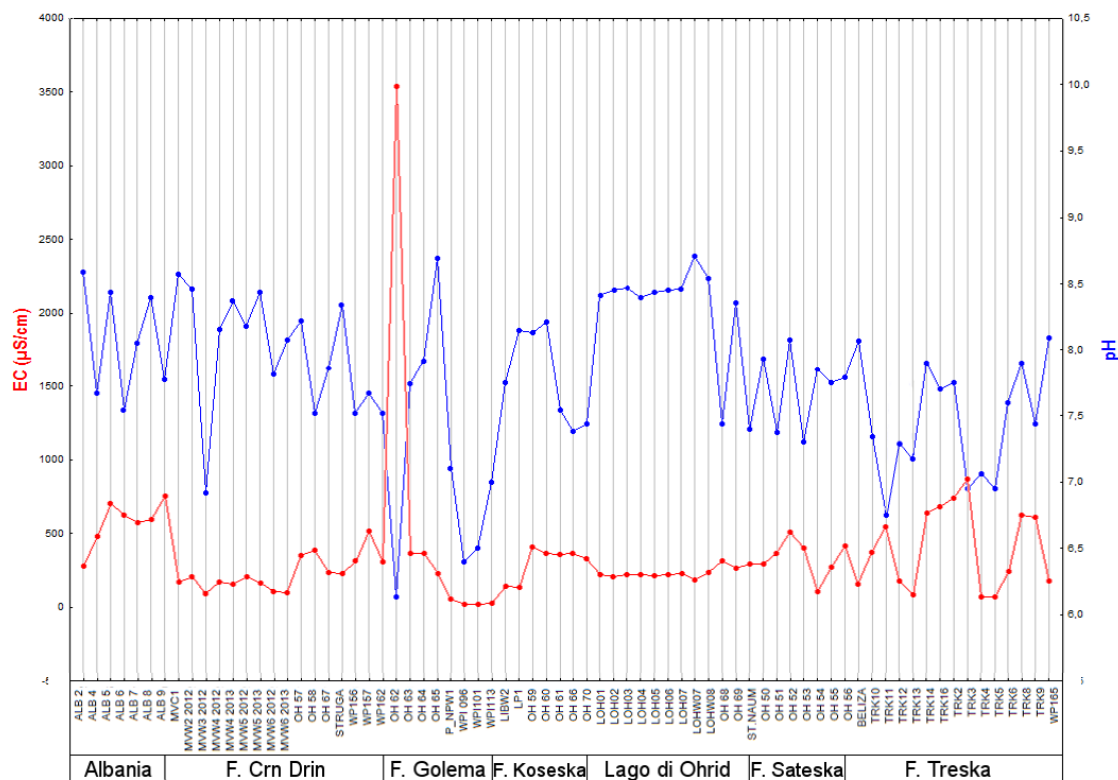
c)	BACINO	CAMPIONE	ANIONI PRINCIPALI				CATIONI PRINCIPALI				SILICE	PARAMETRI FISICI			ISOTOPI	
			Cl <sup>-</sup> mmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/L	Ca <sup>2+</sup> mmol/L	Mg <sup>2+</sup> mmol/L	Na <sup>+</sup> mmol/L	K <sup>+</sup> mmol/L		T °C	EC µS/cm	pH	<sup>18</sup> O ‰ V-SMOW	<sup>2</sup> H ‰ V-SMOW
F. Koseska		OH 66	0,081	0,000	0,520	2,300	1,207	0,456	0,198	0,037	0,171	16,7	366	7,4	-8,85	-61,14
		OH 59	0,055	0,023	0,105	3,860	1,584	0,375	0,120	0,023	0,036	12,9	405	8,1	-10,09	-67,40
		OH 60	0,051	0,022	0,134	3,230	1,335	0,375	0,143	0,024	0,022	15,1	366	8,2	-8,80	-66,68
		OH 61	0,036	0,016	0,047	3,200	1,335	0,275	0,080	0,018	0,012	11,4	356	7,5	-9,85	-67,19
		LIBW2	0,021	0,000	0,033	2,100	0,836	0,258	0,036	0,005	0,000	6,8	145	7,8	-10,79	-96,50
		LP1	0,018	0,011	0,017	2,000	0,879	0,133	0,027	0,009	0,000	8,6	135	8,2	-10,92	-69,80
		OH 70	0,040	0,035	0,022	2,760	1,393	0,000	0,034	0,009	0,088	15,2	326	7,4	-9,61	-65,70
Lago di Ohrid		LOH07	0,086	0,001	0,069	2,166	0,758	0,405	0,148	0,034	0,000	20,8	225	8,5	-3,78	-37,10
		LOH04	0,085	0,000	0,071	2,100	0,753	0,382	0,148	0,033	0,086	22,1	221	8,4	-2,49	33,70
		OH 69	0,091	0,000	0,073	2,130	0,729	0,367	0,155	0,033	0,000	22,6	262	8,4	-3,69	-33,37
		LOHW07	0,069	0,000	0,055	2,100	0,693	0,364	0,119	0,027	0,008	21,1	183	8,7	-3,83	-38,20
		LOH05	0,090	0,010	0,073	2,100	0,740	0,362	0,152	0,033	0,080	23,2	213	8,4	-3,81	-31,00
		LOH06	0,088	0,000	0,072	2,100	0,724	0,355	0,149	0,002	0,027	21,7	221	8,5	-3,87	-34,20
		LOH01	0,091	0,009	0,069	2,100	0,664	0,354	0,151	0,033	0,000	21,2	218	8,4	-3,87	-34,20
		LOH02	0,007	0,000	0,015	2,100	0,758	0,352	0,016	0,003	0,000	19,4	204	8,5	-3,83	-36,60
		LOH03	0,091	0,000	0,071	2,100	0,776	0,337	0,149	0,033	0,000	22,2	221	8,5	-3,87	-39,40
		LOHW08	0,067	0,000	0,047	2,100	0,742	0,323	0,114	0,024	0,027	23,5	236	8,5	-5,45	-46,02
Albania		OH 68	0,083	0,035	0,042	3,100	1,334	0,256	0,073	0,027	0,012	12,1	316	7,4	-5,45	-46,02
		ST.NAUM	0,084	0,033	0,039	2,760	1,239	0,242	0,117	0,026	0,000	11,7	290	7,4		
		ALB 5	0,092	0,000	0,049	7,830	0,519	3,510	0,071	0,010	0,432	27,5	701	8,4		
		ALB 8	0,061	0,022	0,018	6,640	0,114	3,310	0,046	0,010	0,354	14,7	592	8,4		
		ALB 9	0,237	0,207	0,094	7,280	0,910	3,129	0,071	0,121	0,656	19,5	750	7,8		
		ALB 2	0,030	0,000	0,023	2,760	0,219	1,230	0,033	0,010	0,338	11,3	278	8,6		
		ALB 7	0,177	0,000	0,981	3,675	1,597	0,912	0,678	0,064	0,097	14,9	576	8,1		
		ALB 6	0,309	0,129	0,787	4,300	1,841	0,812	0,686	0,157	0,154	20,9	627	7,5		
		ALB 4	0,054	0,012	0,042	4,430	1,629	0,718	0,044	0,004	0,320	16,7	480	7,7		

Una preliminare valutazione delle caratteristiche chimico – fisiche delle acque campionate viene effettuata attraverso l'analisi dei grafici a linee bidimensionali riportati nella Figura 7.1-1, in cui vengono mostrate le concentrazioni delle singole specie in mmol/L per tutti i nostri punti di campionamento. Dunque, considerando i campioni a disposizione nella loro totalità, è possibile fare alcune considerazioni generali a carattere descrittivo.

Le specie chimiche mediamente più abbondanti sono il  $\text{Ca}^{2+}$  e lo ione bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ . Il  $\text{Ca}^{2+}$  raggiunge valori minimi e massimi compresi tra 0,021 mmol/L e 8,094 mmol/L mentre i tenori di  $\text{HCO}_3^-$  oscillano tra 0,060 mmol/L e 38,584 mmol/L. Il  $\text{Mg}^{2+}$  assume valori compresi tra 8,155 mmol/L e <0,01 mmol/L. Per gli elementi alcalini analizzati, si riscontrano valori che sono compresi tra 0,002 mmol/L e 6,928 mmol/L per il Sodio, mentre tra <0,001 mmol/L e 0,419 mmol/L per il Potassio. I tenori più elevati di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  sono associati al punto di prelievo OH62. Inoltre i campioni contraddistinti da maggiori tenori di  $\text{Na}^+$  sono stati prelevati in corsi d'acqua che circolano in graniti alcalini presenti nel parco nazionale del Pelister (WPI101 e P\_NPW1), e i campioni ALB6, ALB7 prelevati nel settore albanese a sud del lago di Ohrid che mostrano valori rispettivamente di 0,69 e 0,68 mmol/L. Per quanto riguarda l'anione  $\text{SO}_4^{2-}$  si oscilla tra valori che vanno da 0,87 mmol/L a minori di 0,01 mmol/L, con i tenori più elevati attribuiti ai campioni ALB6 e ALB7.

- 84 -

Figura 7.1-2 Analisi a linee bidimensionali multivariate dei parametri misurati in campagna, conducibilità elettrica e pH in relazione ad ogni singolo campione.



## 7.2. Classificazione chimica delle acque

Per classificazione chimica delle acque si intende il raggruppamento delle stesse all'interno di classi con caratteristiche chimico – fisiche omogenee e distinguibili. In questa sezione vengono presentati i risultati dell'elaborazione e dell'interpretazione dei dati geochimici relativi a cationi ed anioni principali di 72 campioni di acque provenienti da sorgenti e da corsi d'acqua superficiali. Si tratta dei dati raccolti nel corso di questo studio e nell'ambito di precedenti indagini.

Un metodo fondamentale per la classificazione delle acque prevede l'utilizzo del diagramma di comparazione di Langelier - Ludwig (LL) che esprime la variazione del contenuto in meq/L degli elementi maggiori mostrato in Figura 7.2-1.



Il diagramma quadrato di LL, utilizza le concentrazioni delle specie ioniche principali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , usando i valori di reazione ricalcolati a partire dalle concentrazioni dei principali costituenti cationici e anionici espresse in eq/l o in meq/l. Ad esempio:

$$R(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = 50 * (\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{CNa}^{++} + \text{CK}^+ + \text{CCa}^{2+} + \text{CMg}^{2+})$$

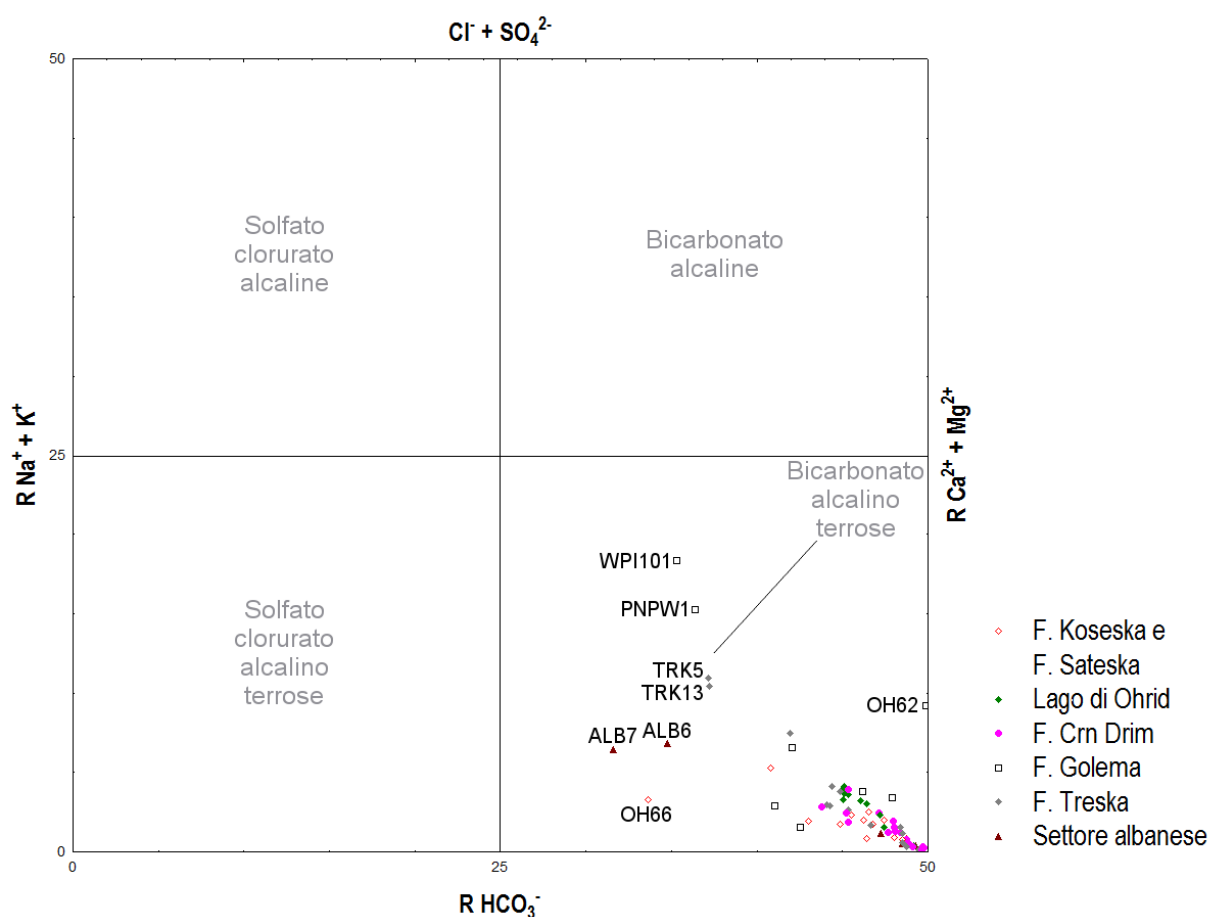
$$R(\text{HCO}_3^-) = 50 * \text{HCO}_3^- / (\text{CCl}^- + \text{CSO}_4^{2-} + \text{CHCO}_3^-)$$

In forma grafica tali equazioni esprimono sul lato sinistro del diagramma un andamento crescente verso l'alto del contenuto di  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  mentre a destra un andamento crescente verso il basso di  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ . I valori dell'ascissa invece esprimono in basso un andamento crescente dell'alcalinità totale come  $\text{HCO}_3^-$  verso destra, mentre in alto un andamento crescente verso sinistra di solfato sommato a cloruri. Essendo un tipico diagramma di caratterizzazione, permette sia di visualizzare più campioni su di un solo grafico, sia di classificare e denominare la tipologia d'acqua in funzione della suddivisione in 4 campi. A seconda della loro posizione all'interno del diagramma, le acque sono classificate come: solfato – clorurato - alcalino - terrose (quadrante in basso a sinistra), solfato – clorurato - alcaline (quadrante in alto a sinistra), bicarbonato - alcaline (quadrante in alto a destra) e bicarbonato – alcalino - terrose (quadrante in basso a destra). Oltre a questo la disposizione dei campioni in termine di allineamenti o spostamenti verso i suddetti campi permette di individuare possibili fenomeni quali processi di mescolamento a due (andamento rettilineo) o più componenti, ma anche processi evolutivi dell'acqua legati all'allontanamento o l'avvicinamento verso i campi individuati.



Per ciò che attiene nello specifico, gran parte dei dati del presente lavoro di tesi indipendentemente dalla zona di appartenenza, ricadono nel quadrante in basso a destra, a dominanza bicarbonato - alcalino - terrose. Questo aspetto sottolinea l'alto e il basso contenuto rispettivamente di  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  e  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ . Tuttavia si osservano alcuni campioni che si discostano dal trend generale, risultando quindi più arricchiti nelle componenti sodio - potassiche e cloruro - solfatiche. Rispettivamente si osserva che i campioni con più alto  $R(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  sono P\_NPW1, WPI101 (bacino del F. Golema), mentre sono ALB6, ALB7 e OH66 per quanto riguarda i valori di  $R(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ .

Figura 7.2-1 Diagramma di comparazione di Langelier-Ludwig (LL) che esprime la variazione del contenuto in meq/L degli elementi maggiori.

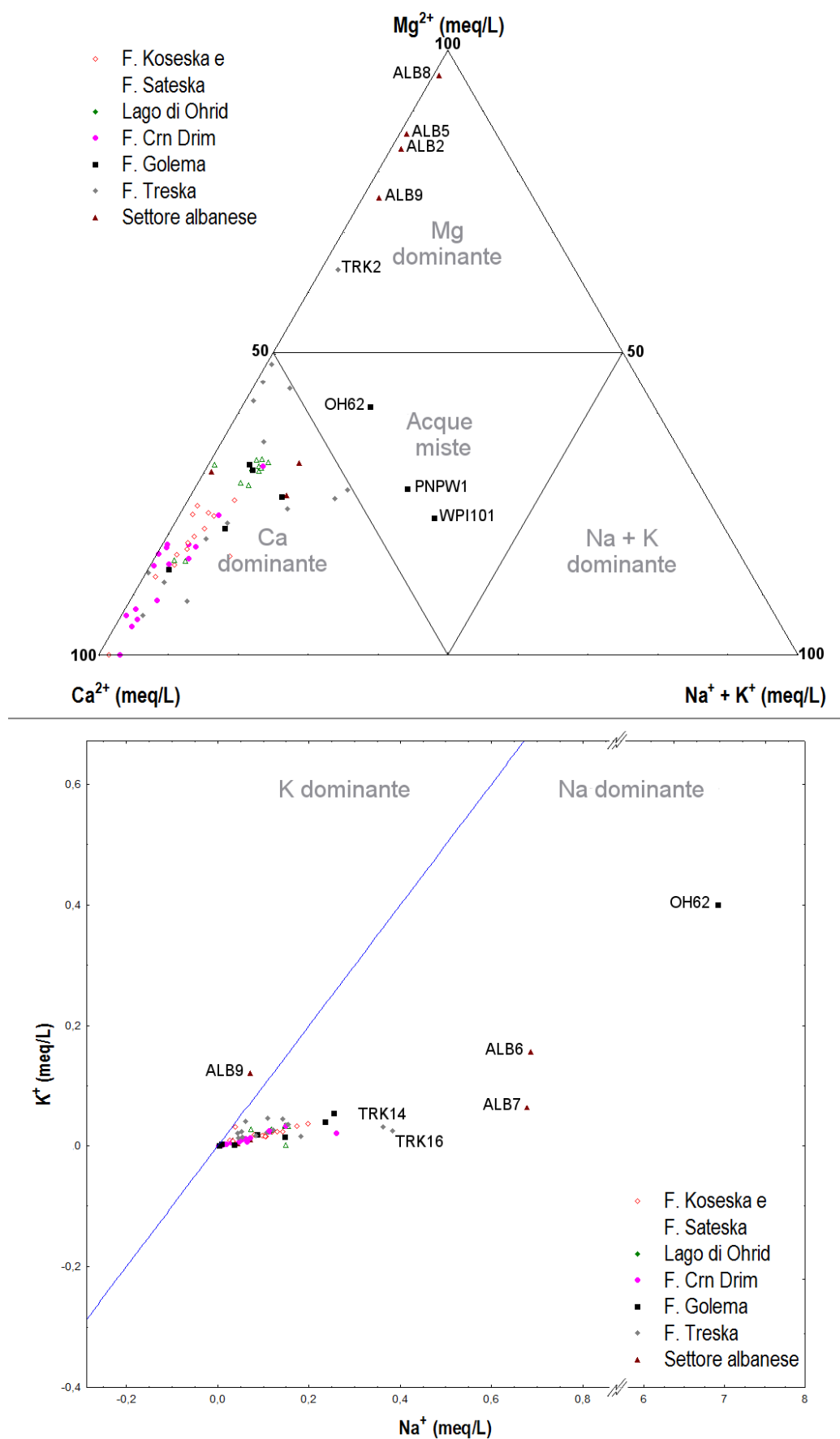


Successivamente è stato integrato al Langelier - Ludwing, il diagramma triangolare ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ ), e il diagramma binario ( $\text{Na}^{+} / \text{K}^{+}$ ) (Figura 7.2-2). Questi ci permettono di affinare la classificazione distinguendo, all'interno delle acque alcaline, quelle a Sodio o Potassio dominante e, all'interno delle acque alcalino terrose, quelle a Calcio o Magnesio dominante.

Nel diagramma triangolare si possono identificare 4 categorie differenti ognuna caratterizzata da un catione dominante. Nel triangolo in alto ricadono le acque a Magnesio dominante, in basso a sinistra a Calcio dominante, in basso a destra a Sodio e Potassio dominanti e al centro acque miste che non sono caratterizzate da un catione dominante. Per quanto concerne i campioni del nostro studio si osserva che la maggior parte di essi ricadono all'interno della categoria dove il  $\text{Ca}^{2+}$  è il costituente cationico dominante. Tuttavia sono presenti campioni che presentano un arricchimento in  $\text{Mg}^{2+}$ . Si tratta dei prelievi effettuati nei bacini del fiume Treska (TRK2) e del settore albanese (ALB2, ALB5, ALB8 e ALB9). Nella categoria ad acque miste dove non vi è la predominanza di un catione specifico, ricadono i campioni OH62, P\_NPW1 e WP101.

Nel diagramma binario  $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$  si osserva che solo un campione (ALB9) ricade nel campo a Potassio dominante, mentre tutti gli altri campioni ricadono all'interno del campo a Sodio dominante.

Figura 7.2-2 Sopra: diagramma triangolare dei cationi principali:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$ ; Sotto: diagramma binario  $\text{Na}^{+} / \text{K}^{+}$



### 7.3. Descrizione dati isotopici delle acque ( $\delta^2H$ - $\delta^{18}O$ )

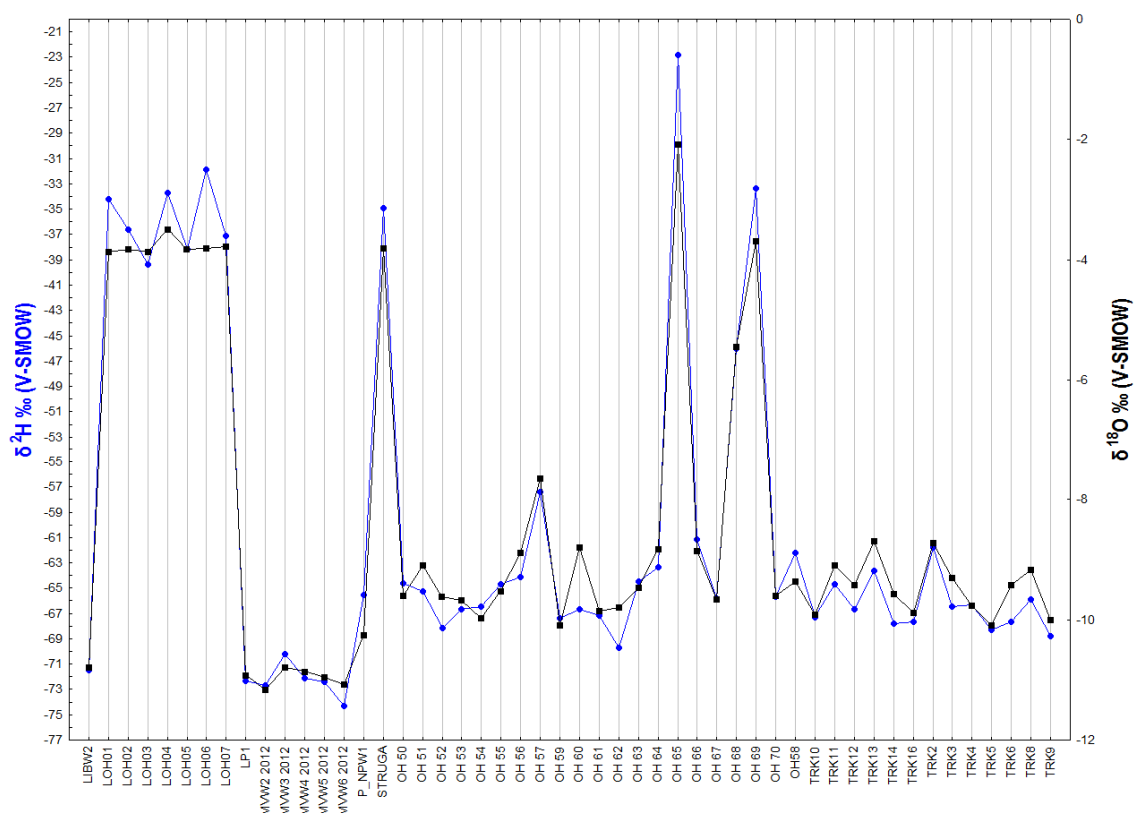
I risultati delle analisi isotopiche sono riportati nella Tabella 7.3-1 dove vengono riportati i singoli campioni divisi per bacino.

Tabella 7.3-1 Risultati delle analisi isotopiche effettuate presso l'istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR di Pisa

BACINO	CAMPIONE	TIPOLOGIA	ALT m s.l.m	T °C H <sub>2</sub> O	<sup>18</sup> O‰ (V-SMOW)	<sup>2</sup> H‰ (V-SMOW)
F. Sateska	OH 50	torrente	798	13,0	-9,6	-65
	OH 51	sorgente	789	11,7	-9,1	-65
	OH 52	torrente	811	13,5	-9,6	-68
	OH 53	sorgente	865	11,4	-9,7	-67
	OH 54	torrente	1000	17,0	-10,0	-66
	OH 55	torrente	840	14,0	-9,5	-65
F. Crn Drim	OH 56	torrente	755	16,4	-8,9	-64
	MW2 2012	torrente	1838	17,9	-11,2	-73
	MW3 2012	torrente	1451	20,8	-10,8	-82
	MW4 2012	torrente	1277	12,5	-10,9	-62
	MW5 2012	torrente	1288	13,5	-11,0	-72
	MW6 2012	torrente	1271	14,0	-11,1	-74
Lago di Ohrid	OH 57	torrente	697	16,4	-7,7	-57
	OH 67	sorgente	635	8,4	-9,7	-66
	STRUGA	torrente	909	23,9	-3,8	-35
	LOH01	lago	690	21,2	-3,9	-34
	LOH02	lago	690	19,4	-3,8	-37
	LOH03	lago	690	22,2	-3,9	-39
F. Treska	OH 59	torrente	1125	12,9	-10,1	-67
	OH 60	torrente	1125	15,1	-8,8	-67
	OH 61	torrente	756	11,4	-9,8	-67
	OH 66	torrente	830	16,7	-8,9	-61
	OH 70	sorgente	877	15,2	-9,6	-66
	LIBW2	torrente	813	6,8	-10,8	-97
F. Golema	LP1	torrente	711	8,6	-10,9	-70
	P_NPW1	torrente	954	16,0	-10,3	-66
	OH 62	sorgente	916	13,7	-9,8	-70
	OH 63	torrente	866	17,9	-9,5	-64
	OH 64	torrente	1098	17,3	-8,8	-63
	OH 65	lago	1699	25,6	-2,1	-23
F. Koseska	OH 59	torrente	1125	12,9	-10,1	-67
	OH 60	torrente	1125	15,1	-8,8	-67
	OH 61	torrente	756	11,4	-9,8	-67
	OH 66	torrente	830	16,7	-8,9	-61
	OH 70	sorgente	877	15,2	-9,6	-66
	LIBW2	torrente	813	6,8	-10,8	-97

Dall'analisi bidimensionale multivariata (Figura 7.3-1) si nota che le acque dei corsi d'acqua mostrano la maggiore dispersione dei dati, definendo un intervallo composizionale caratterizzato da valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  rispettivamente compresi tra -11,2 e -8,7‰ e tra -97 e -61‰. Mentre i campionamenti sul lago di Ohrid hanno valori  $\delta^{18}\text{O}$  tra -3,9 e -2,1‰, e valori di  $\delta^2\text{H}$  tra -39 e -23‰.

Figura 7.3-1 Analisi a linee bidimensionale multivariata delle composizioni isotopiche di ogni singolo campione.





## 8. Discussione dati

---

### 8.1. *Discussione dati geochimici*

Per un'analisi più dettagliata l'area di studio è stata suddivisa in vari sottobacini, cercando di tenere conto sia delle caratteristiche geologiche che geomorfologiche del territorio. Dunque, sono stati analizzati singolarmente i seguenti sottobacini (Figura 8.1-1):

- Sottobacino del F. Treska: un affluente di destra del fiume Vardar che attraversa la capitale Skopje.
- Sottobacino del F. Golema: immissario del lago Prespa del settore settentrionale. Vengono inoltre presi in considerazioni i campioni prelevati nel Parco Nazionale del Pelister.
- Sottobacino del F. Koselska: immissario del lago di Ohrid del settore orientale.
- Sottobacino del F. Sateska: immissario del lago di Ohrid del settore N - orientale.
- Sottobacino del F. Crn Drim o Black Drim – Mavrovo: viene preso in considerazione gran parte dell'unico fiume che drena il lago di Ohrid e quindi l'intero bacino dei laghi, e parte del fianco orientale del Crn a ridosso del Parco Nazionale del Mavrovo.
- Sottobacino Albanese: comprende il settore occidentale del lago di Ohrid dove affiorano rocce ultramafiche e quello meridionale caratterizzato da depositi alluvionali.
- Lago di Ohrid: vengono presi in considerazione tutti i campioni prelevati nel lago di Ohrid.

Figura 8.1-1 Rappresentazione schematica del: 1) sottobacino F. Treska; 2) sottobacino F. Golema; 3) sottobacino F. Koseska e Sateska; 4) settore albanese; 5) sottobacino F. Crn Drim e lago di Ohrid.

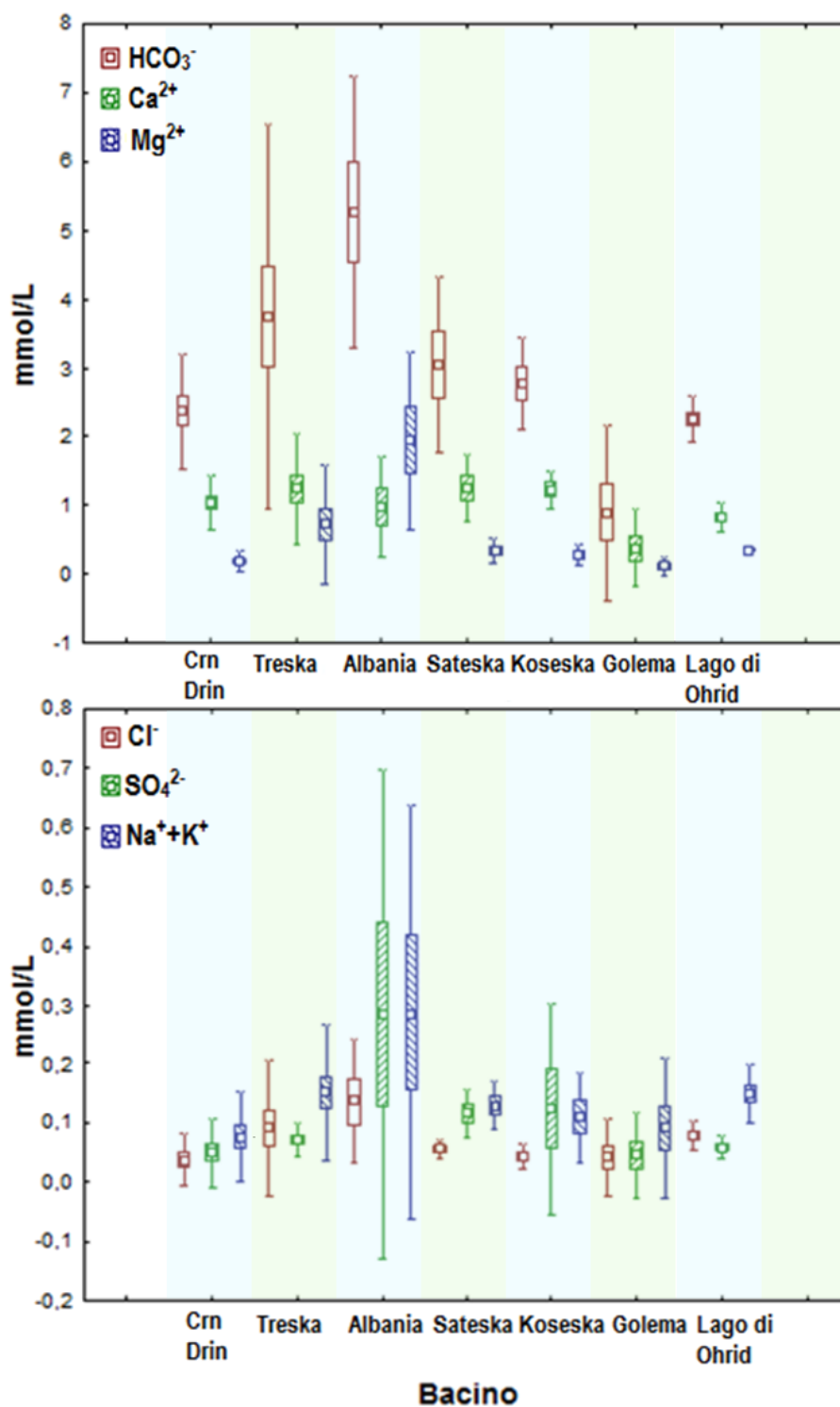


Nei box plot in Figura 8.1-2 vengono riportate le concentrazioni espresse in mmol/L in relazione ai singoli bacini campionati. Per ciascun gruppo di analisi sono calcolate le statistiche di tendenza centrale (in questo caso la media), e di variazione (errore standard e deviazioni standard). Nel box plot gli intervalli dei valori di più variabili dipendenti selezionate ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sono tracciate separatamente per gruppi di casi definiti dai valori di una variabile categoriale o di gruppo (Bacini). Come già discusso nel paragrafo della classificazione, si riscontra che i costituenti mediamente più abbondanti,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , mostrano una variabilità spaziale maggiore rispetto a  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tuttavia, a scala di bacino, possono essere fatte delle considerazioni più



dettagliate sull'andamento spaziale dei campioni, ed in particolare sulla distribuzione dei costituenti di minor abbondanza come  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

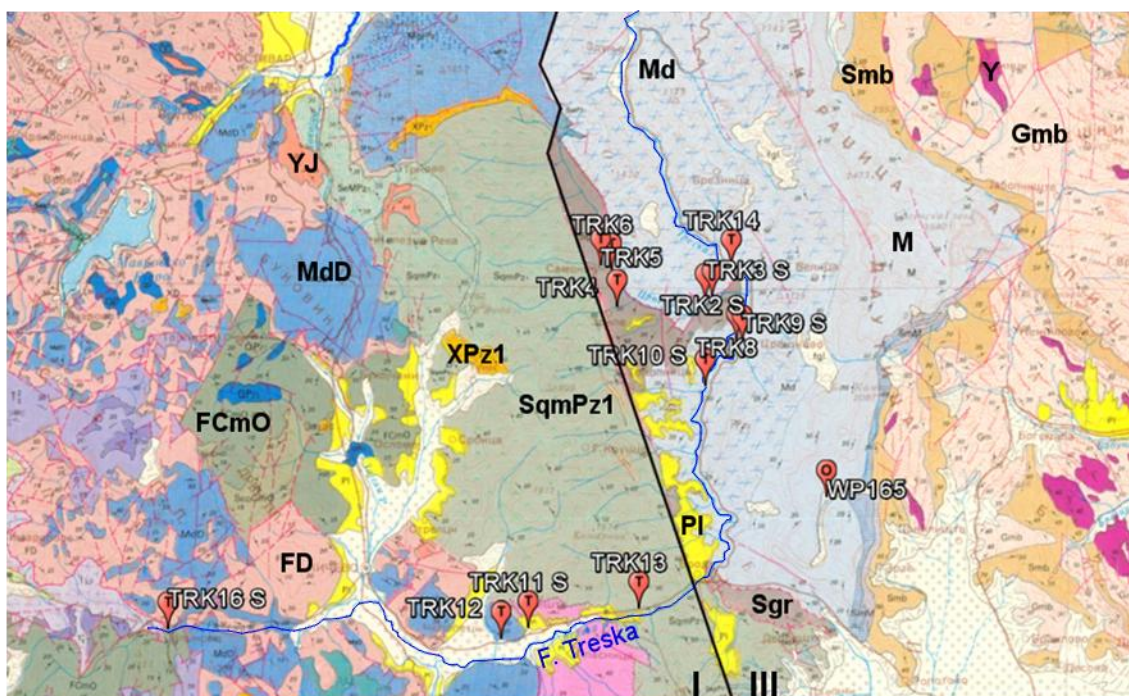
Figura 8.1-2 Box plot delle concentrazioni degli anioni e cationi maggiori nei singoli bacini campionati. La tendenza centrale (quadrato interno) indica la media e le statistiche di intervallo di variazione sono l'errore standard (rettangolo esterno) e la deviazione standard (barra verticale), considerate con coefficiente 1.



### 8.1.1. Sottobacino del Fiume Treska

Il F. Treska è un affluente di destra del fiume Vardar che attraversa la capitale Skopje. Nel suo percorso attraversa due principali unità, la *western macedonian* e la *pelagoniana*, caratterizzate rispettivamente da filladi e scisti quarzo - sericitici, e da dolomie e marmi (Figura 8.1-3).

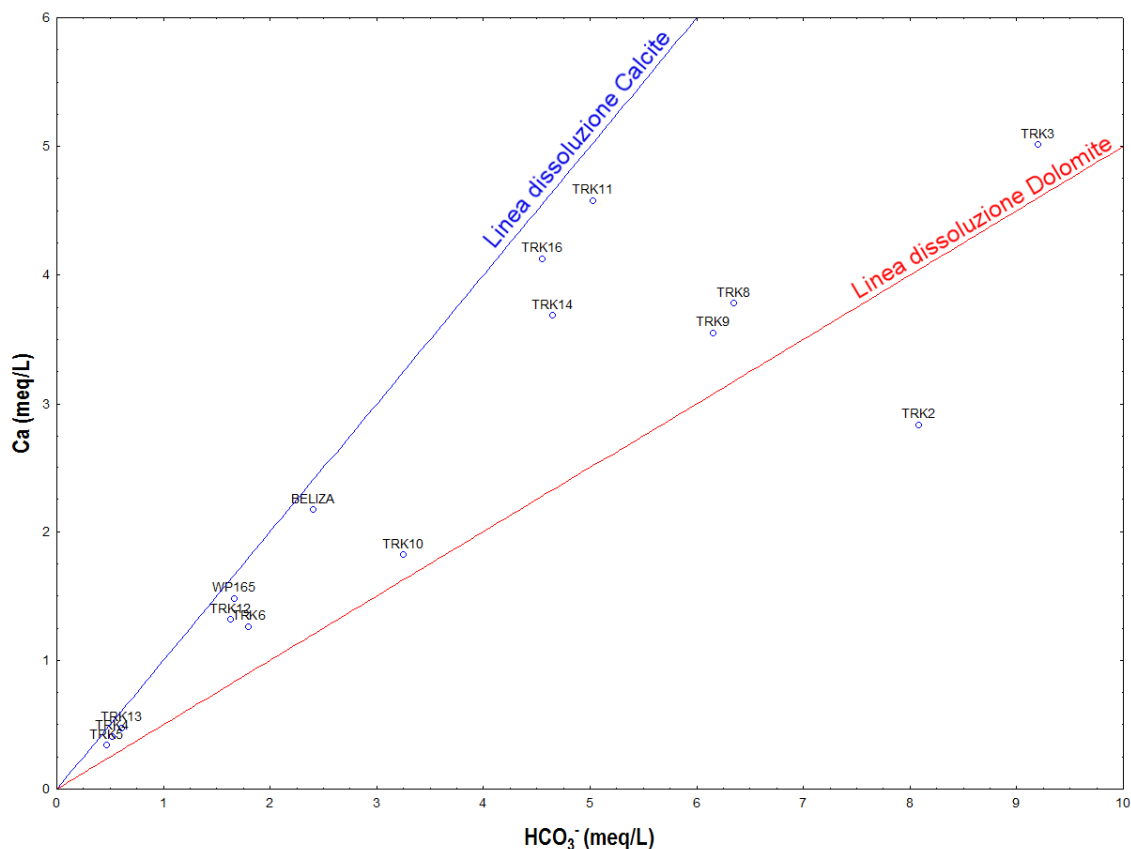
Figura 8.1-3 Carta geologica 1:200.000 della Macedonia FYROM – ingrandimento sul bacino del F. Treska. Le sigle indicano: M: marmi – Md: Dolomie – Smb: Micascisti a granati – Y: Granodioriti – Sgr: Scisti grafitici – SqmPz1: Scisti a quarziti clorite muscovite sericite – XPz1: Metarioliti – FCmO: Scisti filladici – FD Filladi, meta arenarie e meta conglomerati – PI: sedimenti pliocenici. In numeri romani vengono indicate le unità tettoniche: I: Western Macedonian – III: Pelagoniana.



I dati ottenuti mostrano per tutti gli ioni analizzati un campo di variazione elevato, giustificato dalla presenza di una forte eterogeneità litologica, come sopra menzionata. I valori di conducibilità presentano un *range* ampio, con i termini meno conduttivi localizzati all'interno della unità *western macedonian*, dove affiorano scisti quarzo sericitici e filladi. Per contro i più conduttivi sono quelli localizzati all'interno delle unità pelagoniane (marmi e dolomie).

Nel sottobacino del Treska, si osserva un arricchimento in  $Mg^{2+}$ , attribuito alla presenza di litologie dolomitiche in cui il fiume viene a contatto a partire dal paese di Makedonski Brod (contatto tettonico I-III di Figura 8.1-3), fino a poco prima dell'incontro con il Fiume Vardar. Interessante è osservare come la composizione delle acque campionate prima del contatto tettonico con le dolomie tendono ad allinearsi maggiormente lungo la retta di dissoluzione della calcite, mentre per i restanti campioni (TRK2-3-8-9-10) si nota un allineamento più spostato verso la linea di dissoluzione della dolomite, dunque confermando la forte presenza e interazione con questo minerale (Figura 8.1-4).

Figura 8.1-4 Linee di dissoluzione, in presenza di  $CO_2$ , di Calcite (linea Blu) e Dolomite (linea rossa).

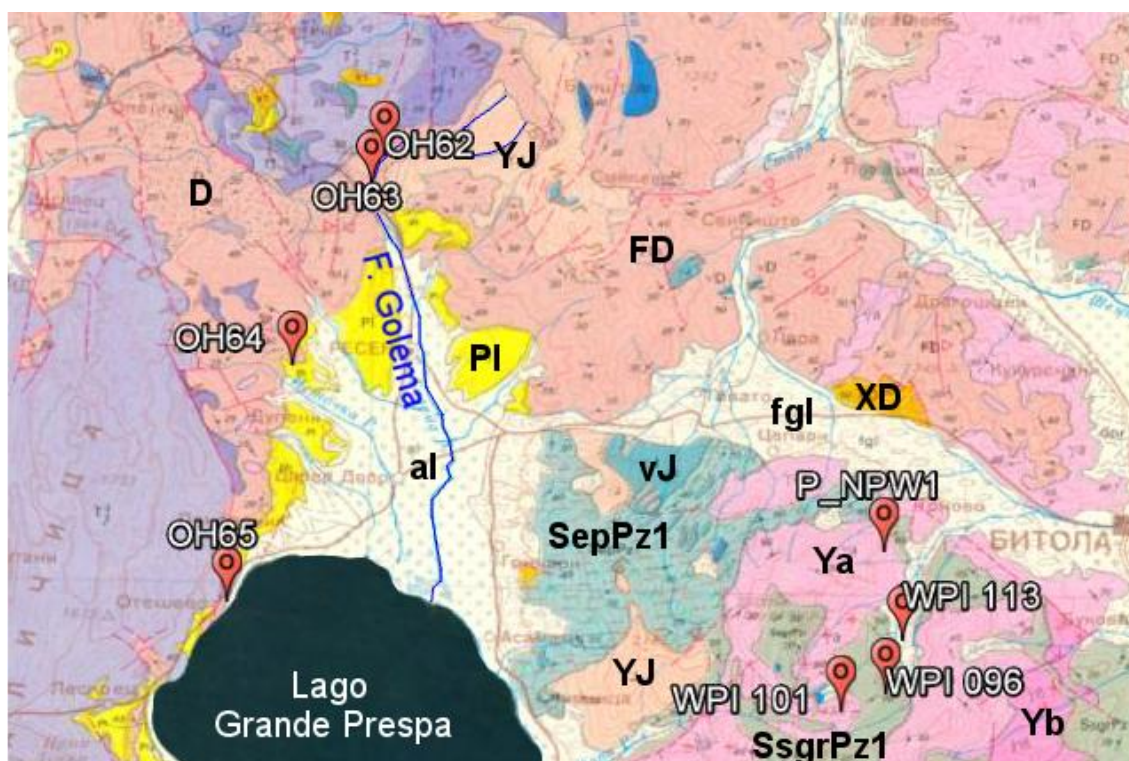


### 8.1.2. Sottobacino del Fiume Golema

Il Fiume Golema situato nel settore settentrionale del lago Prespa è il suo principale immissario. Nel suo percorso attraversa nel settore apicale filladi, meta -

arenarie e meta - conglomerati devoniane e dalla porzione centrale sedimenti neogenici del Pliocene e alluvioni recenti. In questo sottobacino vengono presi in considerazione anche i campionamenti sul Parco Nazionale del Pelister dove affiorano Graniti alcalini (Figura 8.1-5).

Figura 8.1-5 Carta geologica 1:200.000 della Macedonia FYROM – ingrandimento sul bacino del F. Golema. Le sigle indicano: FD e D: Filladi, meta arenarie e meta conglomerati – PI: sedimenti pliocenici – YJ: graniti – vJ: gabbri – fgl: depositi morenici e fluvioglaciali – XD: metaroliti – SepPz1: scisti ad epidoto clorite e anfiboli – Ya: graniti alcalini – Yb: granodioriti ad anfibolo e biotite – SsgrPz1: scisti quarzo sericitici.



Come già discusso nel paragrafo 7.2., ci sono alcuni campioni che si discostano dal trend generale, quali OH62, P\_NPW1 e WP101. Il campione OH62, è una risorgenza captata a Sud del paese di Leva Reka dove affiorano depositi pliocenici (sabbie e ghiaie) sopra a rocce granitico - alcaline. All'atto del campionamento si osservava già una forte presenza di precipitati di Fe e di elevata effervescenza attribuita a elevate concentrazioni di CO<sub>2</sub> (Figura 8.1-6). Il campione presentava un alto contenuto in bicarbonato, calcio, magnesio e sodio. Per quanto riguarda i parametri misurati in terreno, il campione presentava una



conducibilità di 3540  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , evidenziando dunque l'elevata presenza di sostanze dissociate o ionizzate.

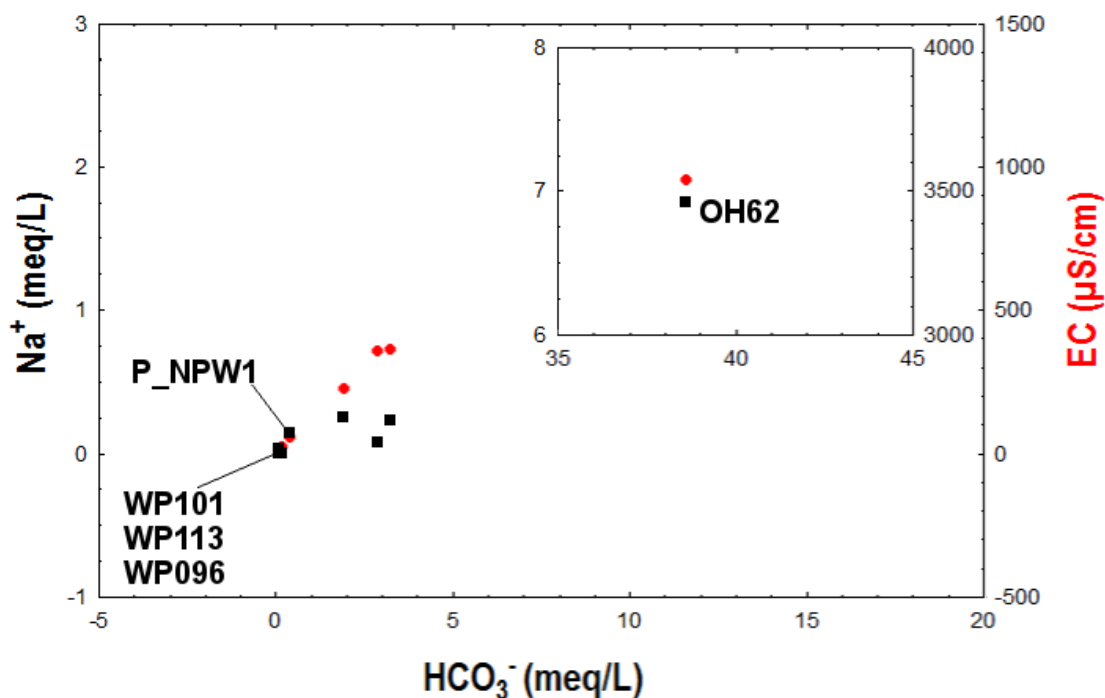
*Figura 8.1-6 Punto di prelievo del campione OH62 a sud del paese Leva Reka (21°00'23,0"E - 41°09'09,2"N).*



I campioni P\_NPW1 e WP101 prelevati nel parco nazionale del Pelister assumono un chimismo prossimo a quello delle piogge, caratterizzato da bassi valori di conducibilità elettrica,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Tuttavia si può osservare che mentre i campioni WPI101, WP096 e WPI113 sono acque chimicamente poco mature che non hanno avuto una intensa interazione acqua - roccia, ipotizzabile per lo scarso contenuto di ioni disciolti, per il campione P\_NPW1 si constata una minima interazione con rocce granitico - alcaline

che hanno portato ad un arricchimento nelle acque in bicarbonati,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  (Figura 8.1-7).

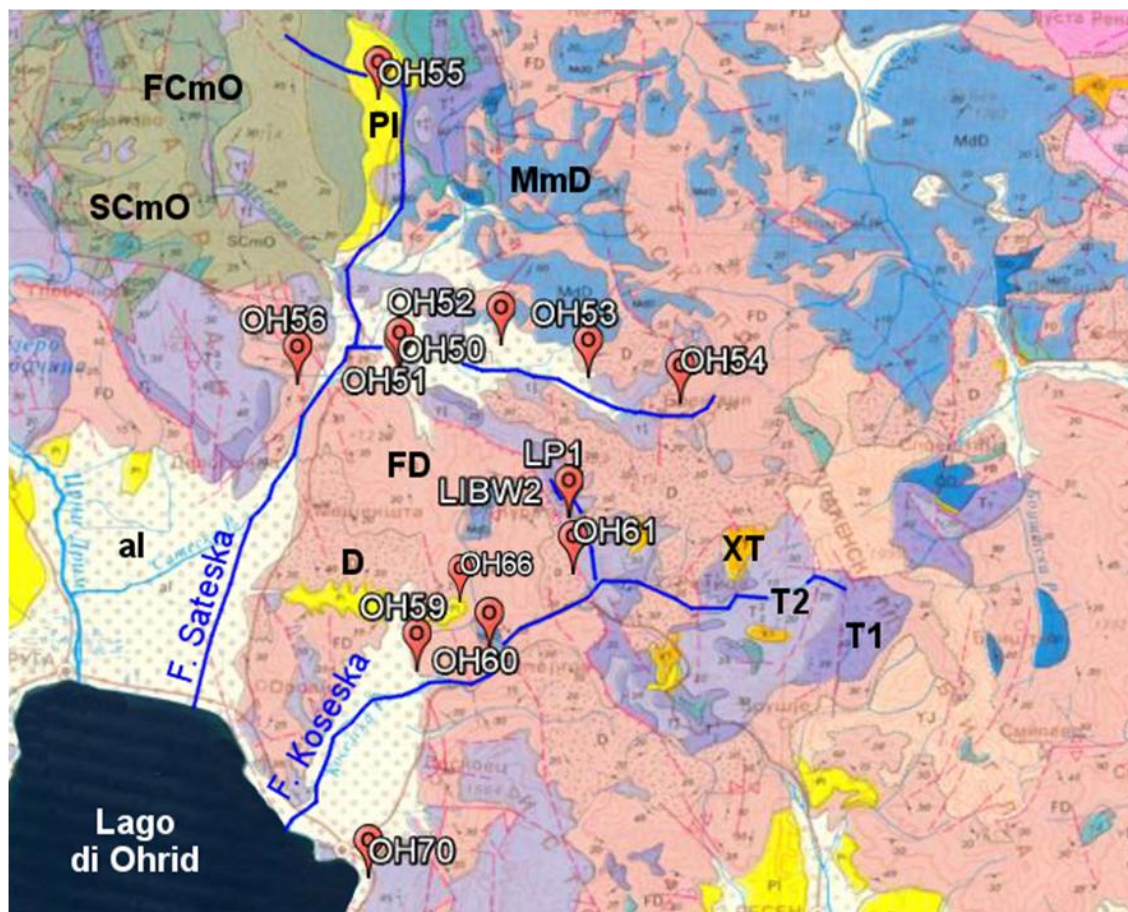
Figura 8.1-7 Biplot  $\text{Na}^+ / \text{HCO}_3^-$  dei campioni prelevati nel sottobacino del fiume Golema, immissario del lago Prespa. Nel riquadro interno viene rappresentato il campione OH62 fuori scala.



### 8.1.3. Sottobacini dei fiumi Koseska e Sateska

In questi sottobacini affiorano le litologie appartenenti all'unità *Western Macedonian*. Si tratta di rocce metamorfiche Cambriano - Ordoviciane (meta - conglomerati, quarziti e scisti quarzo - sericitici) per quanto riguarda il settore settentrionale, mentre filladi e meta - arenarie Devoniane nel settore centro meridionale (Figura 8.1-8).

Figura 8.1-8 Carta geologica 1:200.000 della Macedonia FYROM – ingrandimento sul bacino dei fiumi Sateska e Koseska. Le sigle indicano: FD e D: Filladi, meta arenarie e meta conglomerati – PI: sedimenti pliocenici – YJ: graniti – MdD: Calcarei metamorfici e marmi – FCmO: Scisti filladici – ScmO: meta conglomerati, quarziti e scisti quarzo sericitici – T1: conglomerati – T2: calcare stratificato con selce, calcare massiccio e dolomie – XT: rioliti.



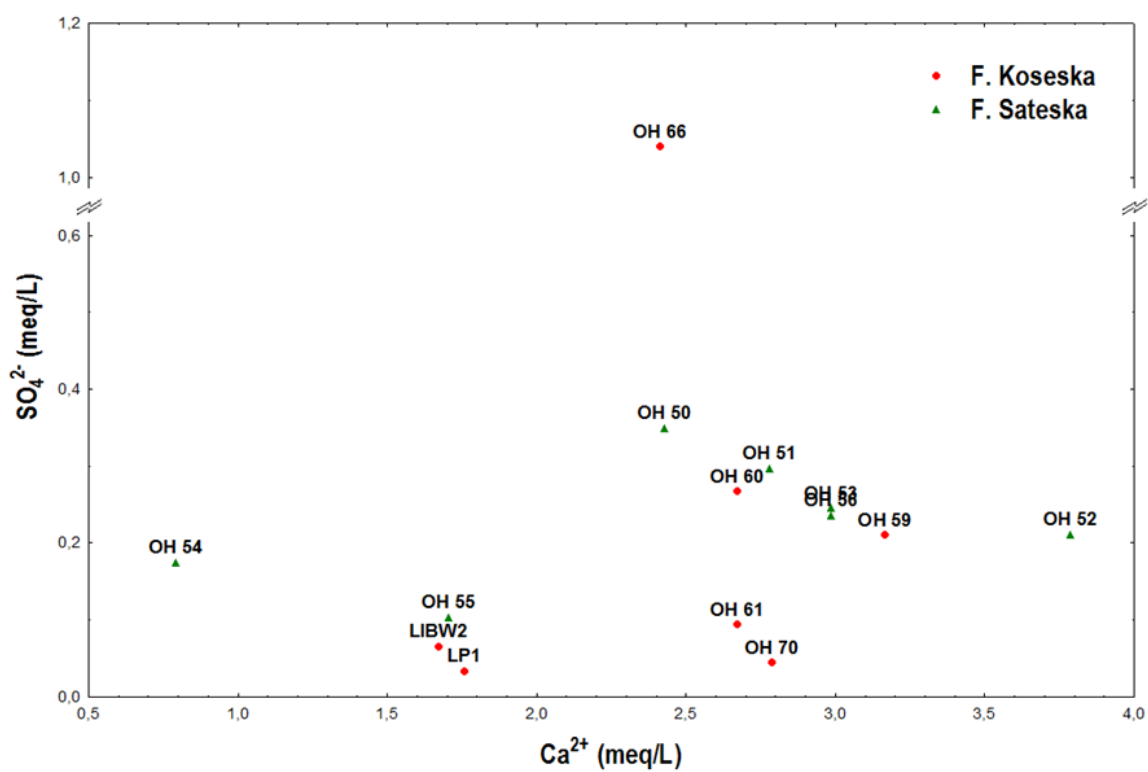
I campioni sono caratterizzati da un rapporto  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  4:1, tutti appartenenti alla facies bicarbonato – calcica. L'unico campione che si discosta dalle tendenze generali è OH66, prelevato nel bacino del fiume Koseska. Il prelievo è caratterizzato da una importante componente solfatica che può essere spiegata dalla presenza di una solfataria a circa 4 km dal prelievo (Figura 8.1-9 e 10).



Figura 8.1-9 Fumarola vicino Kosel. Foto presa da Nikola Meckaroskiin, Kosel, Macedonia (FYROM) 41° 10' 10.36" N - 20° 50' 15.78" E



Figura 8.1-10 Scatterplot  $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$  dei campioni prelevati nei sottobacini dei fiumi Koseska e Sateska.

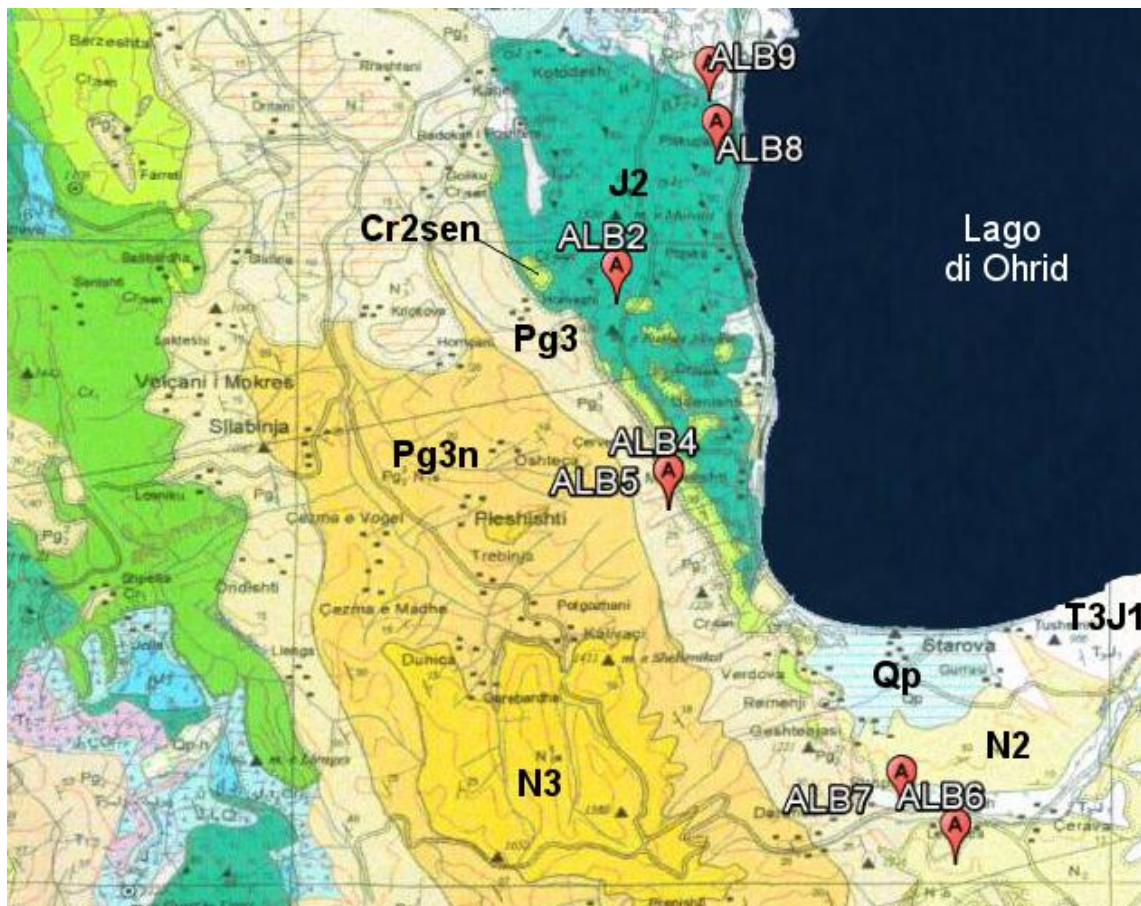




#### 8.1.4. Sottobacino albanese

Questo settore comprende sia parte del versante occidentale del lago di Ohrid caratterizzato dalla presenza di rocce ultramafiche del Giurassico medio (Harzburgiti – Lherzoliti), che della parte meridionale costituita da depositi Messiniani (sabbie, argille ed evaporiti) e da depositi lagunari e alluvionali olocenici (sabbie, ghiaie, silt e torbe), (Figura 8.1-11).

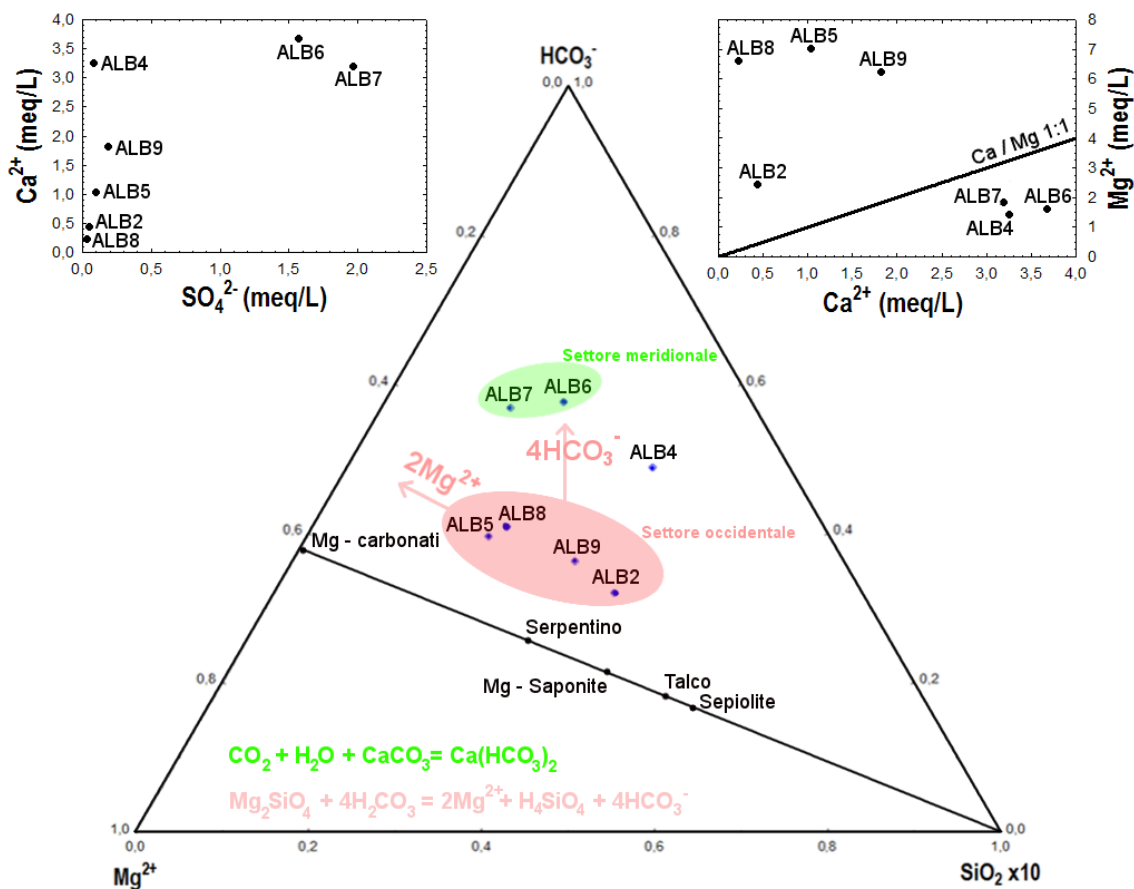
Figura 8.1-11 Carta geologica 1:200.000 dell'Albania – ingrandimento sul settore albanese. Le sigle indicano: J2: harzburgite e lherzoliti di mantello con rare duniti – Cr2sen: calcari e conglomerati – Pg3: flysh argillo - sabbiosi con strati calcarei – Pg3n: argille siltose e sabbie – N3: sabbie, argille ed evaporiti – N2: argilla, sabbia, conglomerati e depositi di lignite – Qp: depositi lagunari con argilla, sabbia, silt e materia organica – T3J1: calcari e dolomie.



Questa netta differenza litologica fa sì che dal punto di vista geochimico i campioni prelevati sul versante occidentale risultano più arricchiti in  $Mg^{2+}$  rispetto ai prelievi sui corsi d'acqua e sorgenti ubicati a Sud del lago di Ohrid. Come già visto nel paragrafo 7.2

nella figura 7.2-2, il chimismo nelle acque che drenano le ofioliti albanesi è bicarbonato – magnesiaco, mentre è bicarbonato – calcico nelle acque del settore meridionale del lago. In Figura 8.1-12, sono messi in relazione le concentrazioni espresse in meq/L di  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  e  $SiO_2$ . Nel ternario vengono riportate inoltre le composizioni dei principali minerali comuni in rocce ultramafiche (come Serpentino), e i relativi sottoprodotti di alterazione (come Talco e Sepiolite). I minerali più abbondanti nelle rocce ultramafiche nell'area sono le olivine, gli orto – pirosseni e clino - pirosseni, i plagioclasti calcio - sodio e i minerali del gruppo del serpentino. Dal grafico si osservano due principali raggruppamenti, uno condizionato dal chimismo di rocce ultramafiche e l'altro da depositi evaporitici e carbonatici. Il primo gruppo mostra un avvicinamento alla retta tracciata dei minerali di alterazione del serpentino (ALB2 – 5 – 8 - 9) con uno shift verso il vertice dei bicarbonati che può essere spiegato dall'alterazione delle olivine e in generale dei minerali silicatici che produce ione bicarbonato oltre a ioni  $Mg^{2+}$  e  $H_4SiO_4$ . Diverso è il comportamento delle acque del secondo gruppo, che risultano essere più vicine al vertice dei bicarbonati caratterizzati da un arricchimento in solfati (ALB6 e ALB7). La presenza di una importante componente solfatica può essere giustificata dall'interazione delle acque con livelli evaporitici presenti nel bacino che possono aver rilasciato ioni  $SO_4^{2-}$ . La composizione chimica dell'acqua dipenderà infatti dal tipo litologico presente, ma anche dalla velocità con il quale questo viene alterato. Meybeck (1987) ha stimato che le rocce carbonatiche ed evaporitiche sono, rispettivamente, da 12 e da 40 a 80 volte più rapidamente alterabili delle rocce silicatiche (graniti, gneiss, etc.). Ciò implica che le rocce evaporitiche, anche se affioranti in aree limitate, possono avere un'elevata influenza sulla composizione chimica delle acque.

Figura 8.1-12 Diagramma ternario dei prelievi effettuati nel sottobacino albanese dove affiorano le rocce ultramafiche. Ai lati diagrammi binari  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Ca}^{2+}$ .



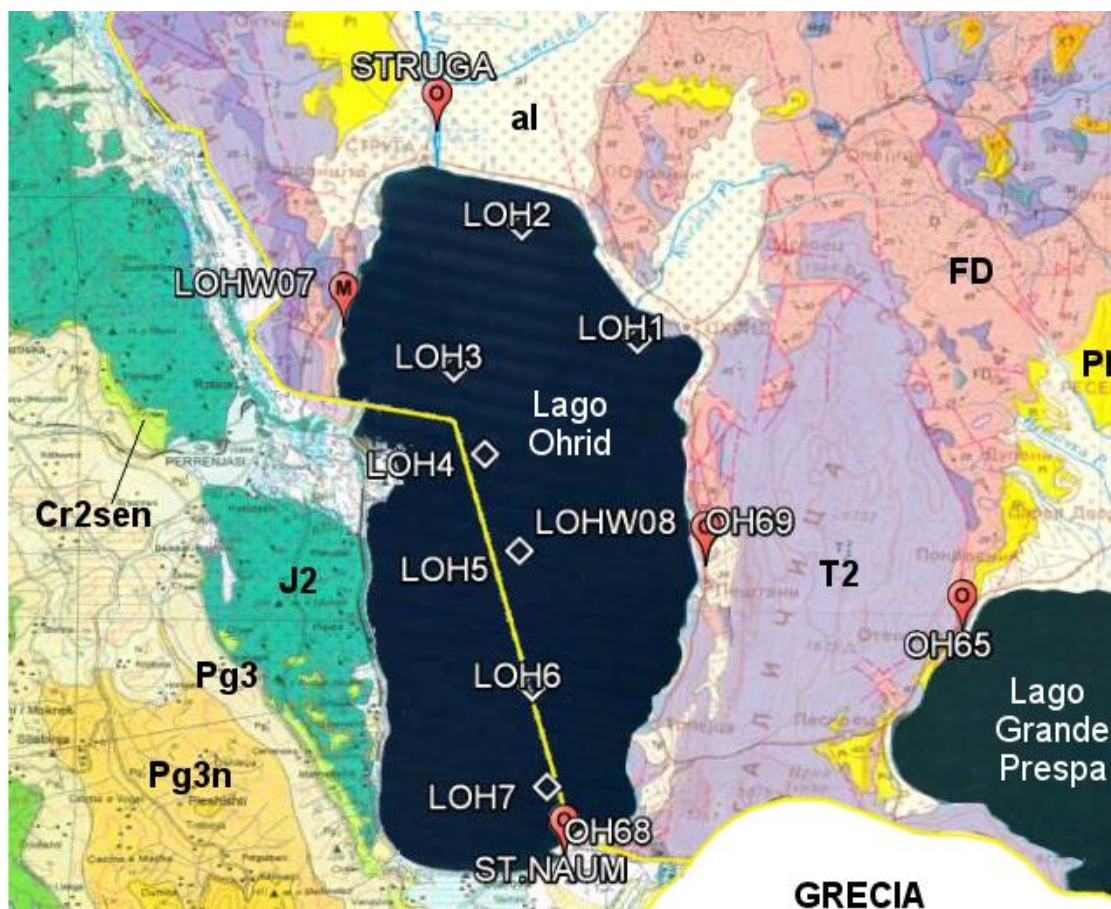
#### 8.1.5. Sottobacino del fiume Crn Drim e lago di Ohrid

In questo paragrafo verranno presi in considerazione, procedendo da sud a nord, i campioni raccolti nel lago di Ohrid, quelli che si trovano lungo il percorso del fiume Crn Drim e per finire quelli a ridosso del Parco Nazionale del Mavrovo.

Il lago di Ohrid rappresenta dal punto di vista idro - geomorfologico il punto di arrivo dei principali fiumi che lo circondano (Koseska, Sateska nel settore macedone e Cerava in quello albanese). L'apporto fluviale rappresenta solo il 30% dell'afflusso alle acque del lago. La principale fonte di ricarica proviene dalle sorgenti carsiche poste nel versante orientale del lago di Ohrid, rappresentando circa il 55% di afflusso al lago. Minore anche se non trascurabile è il contributo delle acque di precipitazione che contribuiscono al restante 15% alle acque di ricarica del lago. È chiaro dunque che il chimismo delle acque

di Ohrid sarà il risultato del mixing dei vari apporti idrici che entrano, con le sorgenti carsiche che avranno un peso maggiore rispetto alle precipitazioni e ai corsi d'acqua. I fiumi inoltre avranno una influenza differente a seconda del tragitto che hanno percorso, in particolare con quali litologie hanno interagito. A grande scala, le principali formazioni affioranti sono, sul versante occidentale del lago le rocce ultramafiche (Harzburgiti e Lherzoliti); nella parte meridionale e settentrionale depositi alluvionali e infine nel versante orientale calcare stratificato con selce, calcare massiccio e dolomie dei Mt. Galicica (Figura 8.1-13).

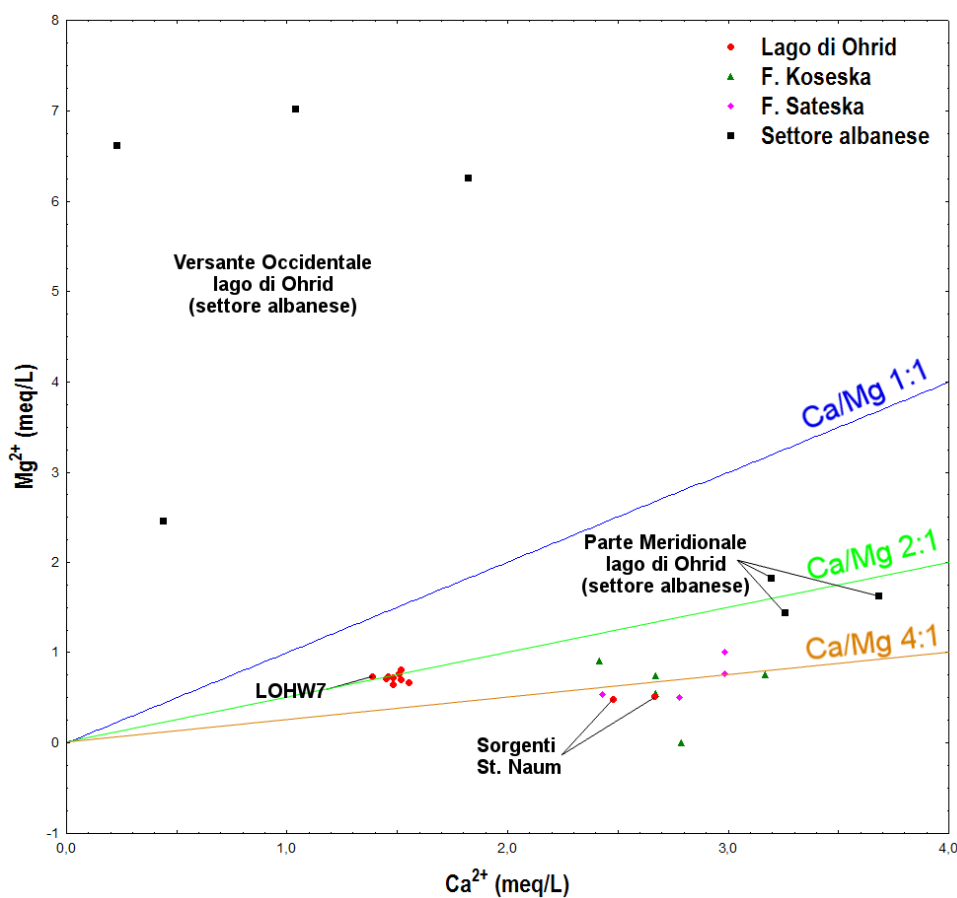
Figura 8.1-13 Carta geologica 1:200.000 della Macedonia FYROM – ingrandimento sul bacino del fiume Crn Drim e del lago di Ohrid. Le sigle indicano: J2: harzburgite e lherzoliti di mantello con rare dunite – Cr2sen: calcari e conglomerati – Pg3: flysh argillo sabbiosi con strati calcarei – Pg3n: argille siltose e sabbie – FD: Filladi, meta arenarie e meta conglomerati – Pl: sedimenti pliocenici – al: depositi alluvionali – T2: calcare stratificato con selce, calcare massiccio e dolomie. La linea gialla indica il confine politico tra Albania – Macedonia – Grecia.



Nella Figura 8.1-14 viene messa in relazione la concentrazione del  $\text{Ca}^{2+}$  con quella del  $\text{Mg}^{2+}$ . Per vedere l'influenza dei vari apporti idrici, sono stati analizzati i principali contribuenti alle acque di ricarica del lago di Ohrid (sorgenti St. Naum, fiumi Koseska e Sateska e torrenti del settore albanese). Come si è visto nel diagramma LL, le acque del lago hanno un chimismo bicarbonato – calcico, sebbene si osservi un arricchimento in Magnesio rispetto alle sorgenti St. Naum. Dal grafico si osserva infatti come le acque del lago di Ohrid si piazzano lungo la retta Ca/Mg 2:1, denotando un arricchimento in  $\text{Mg}^{2+}$  rispetto alle sorgenti St Naum (Ca/Mg 4:1). Ciò può essere spiegato da fenomeni di precipitazione della calcite nel lago che ha portato ad arricchimenti in magnesio. Il processo di precipitazione della calcite biologicamente indotta nella parte profonda del lago di Ohrid, in particolare nel periodo estivo, è stata confermata da uno studio di Matzinger et al., (2006b). Inoltre i tenori più elevati in  $\text{Mg}^{2+}$  possono essere dovuti al contributo, anche se minore, delle acque di drenaggio del versante occidentale del lago che scorrono su litologie ultramafiche (Harzburgiti e Lherzoliti). Questa influenza è minimamente visibile nel campione LOHW7 prelevato sulla sponda Ovest del lago, e che è caratterizzato da un minor contenuto in  $\text{Ca}^{2+}$ . Per contro l'alto contenuto in calcio nelle sorgenti carsiche è essenzialmente legato a processi di dissoluzione della calcite che avvengono all'interno del massiccio calcareo dei Mt. Galicica.

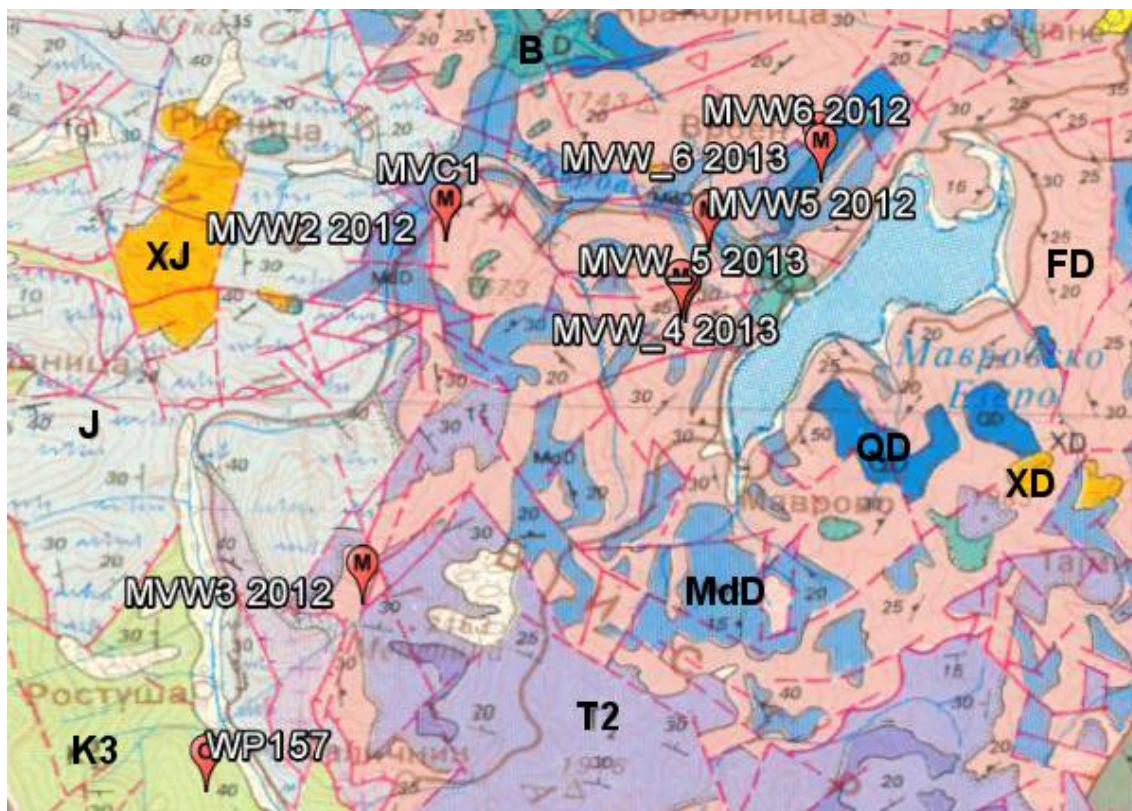


Figura 8.1-14 Diagramma binario  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$  dei campioni prelevati nel bacino di drenaggio del lago di Ohrid.



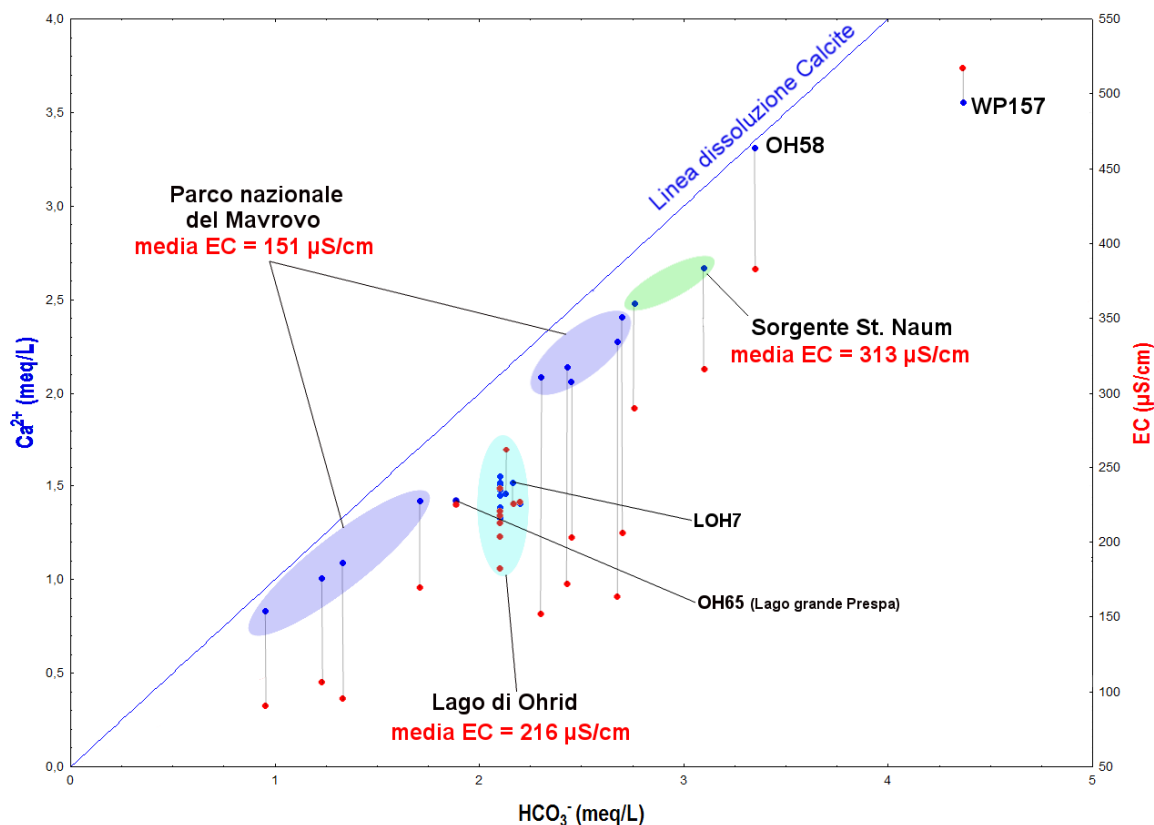
Spingendosi a Nord del lago di Ohrid, il fiume Crn Drim incontra le acque provenienti dal Parco Nazionale del Mavrovo, drenate dal torrente Rabikal, nei pressi del lago di Debar. Le principali litologie affioranti in questo settore sono calcari metamorfici e marmi nella parte Nord orientale e calcari stratificati con selce e argille sabbiose nella parte Sud occidentale (Figura 8.1-15).

Figura 8.1-15 Carta geologica 1:200.000 della Macedonia FYROM – ingrandimento sul settore settentrionale del fiume Crn Drim e del parco nazionale del Mavrovo. Le sigle indicano: T2: calcare stratificato con selce, calcare massiccio e dolomie – XJ: rioliti – B: diabasi – QD: quarziti – MdD: calcari metamorfici e marmi – FD: filladi, meta arenarie e mata conglomerati – XD: meta rioliti – K3:arenarie, argilliti, argilloscisti, marne e calcari con selce – J: argillite e calcari argillosi.



Nel grafico di Figura 8.1-16 viene messo in relazione il contenuto di  $\text{HCO}_3^-$  espresso in meq/L con la conducibilità e la concentrazione in  $\text{Ca}^{2+}$  espresso in meq/L. Dalla figura si osserva come le acque del Mavrovo sono caratterizzate da una conducibilità media di 151  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , di poco inferiore a quella del lago di Ohrid (216  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), mentre risulta maggiore nei prelievi presso le sorgenti di St. Naum (313  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Questa, se pur minima differenza, porta a dedurre come le acque del Mavrovo siano chimicamente meno evolute rispetto alle acque del lago che risultano maggiormente influenzate dagli apporti delle sorgenti a St. Naum.

Figura 8.1-16 Relazione tra bicarbonati e, contenuto in calcio a sinistra (blu) – conducibilità elettrica a destra (rosso). In azzurro è tracciata la linea di dissoluzione della calcite.



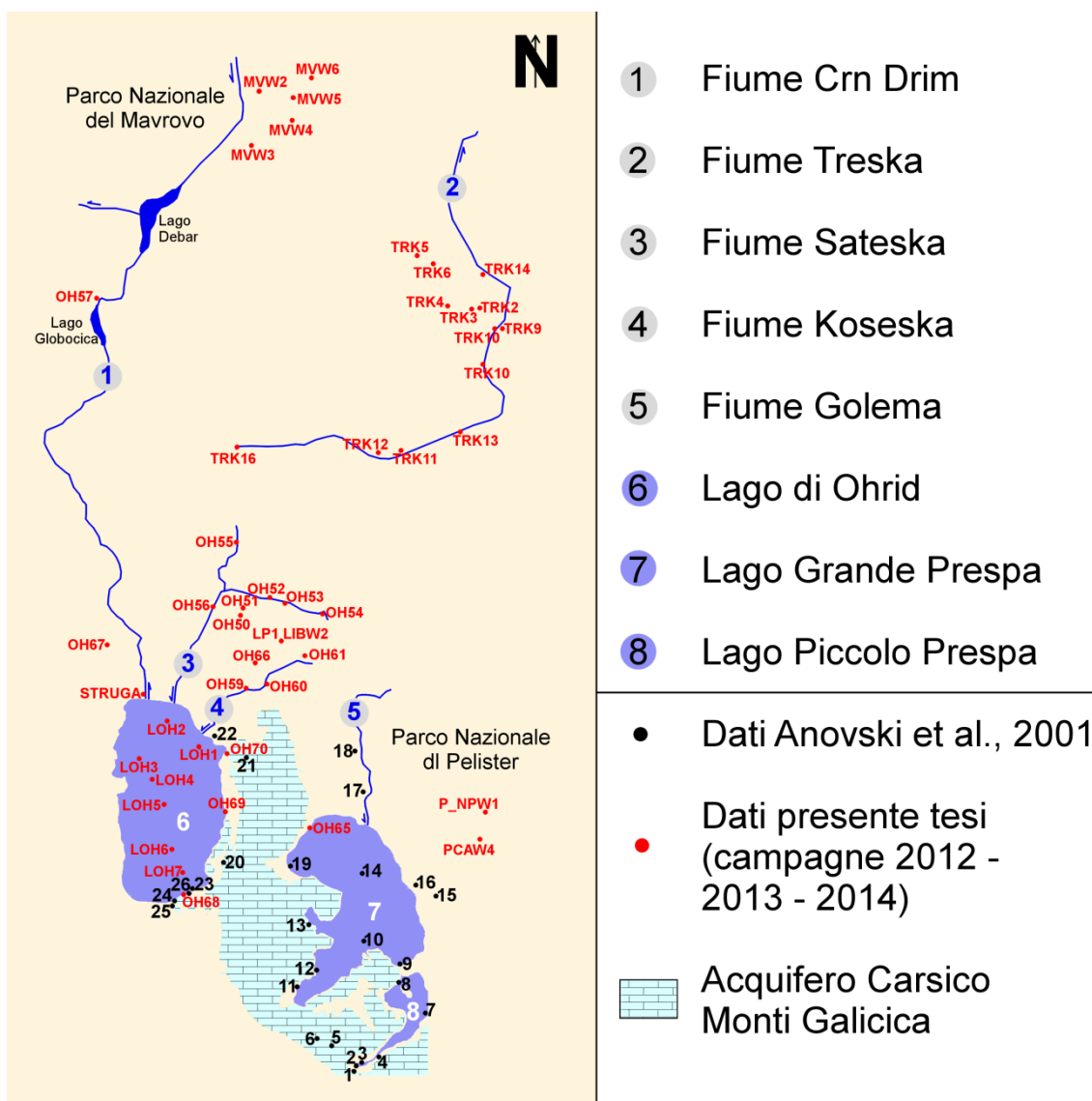
## 8.2. Discussione dati isotopici

In questo paragrafo verranno discussi i dati isotopici raccolti durante le campagne estive 2012 – 13 - 14 (Figura 8.2-1).

Per la caratterizzazione isotopica si è cercato di analizzare i campioni dei principali torrenti al fine di evidenziare le più importanti peculiarità dell'area di studio. In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sulla connessione carsica tra i laghi di Ohrid e Prespa, cercando di definire i diversi apporti idrici che defluiscono su Ohrid distinguendoli tra: acque d'infiltrazione del Prespa e acque d'infiltrazione meteoriche.



Figura 8.2-1 Ubicazione dei prelievi effettuati nell'area di studio. In rosso i dati di questa tesi, in nero i dati riportati da Anovski et al., 2001.

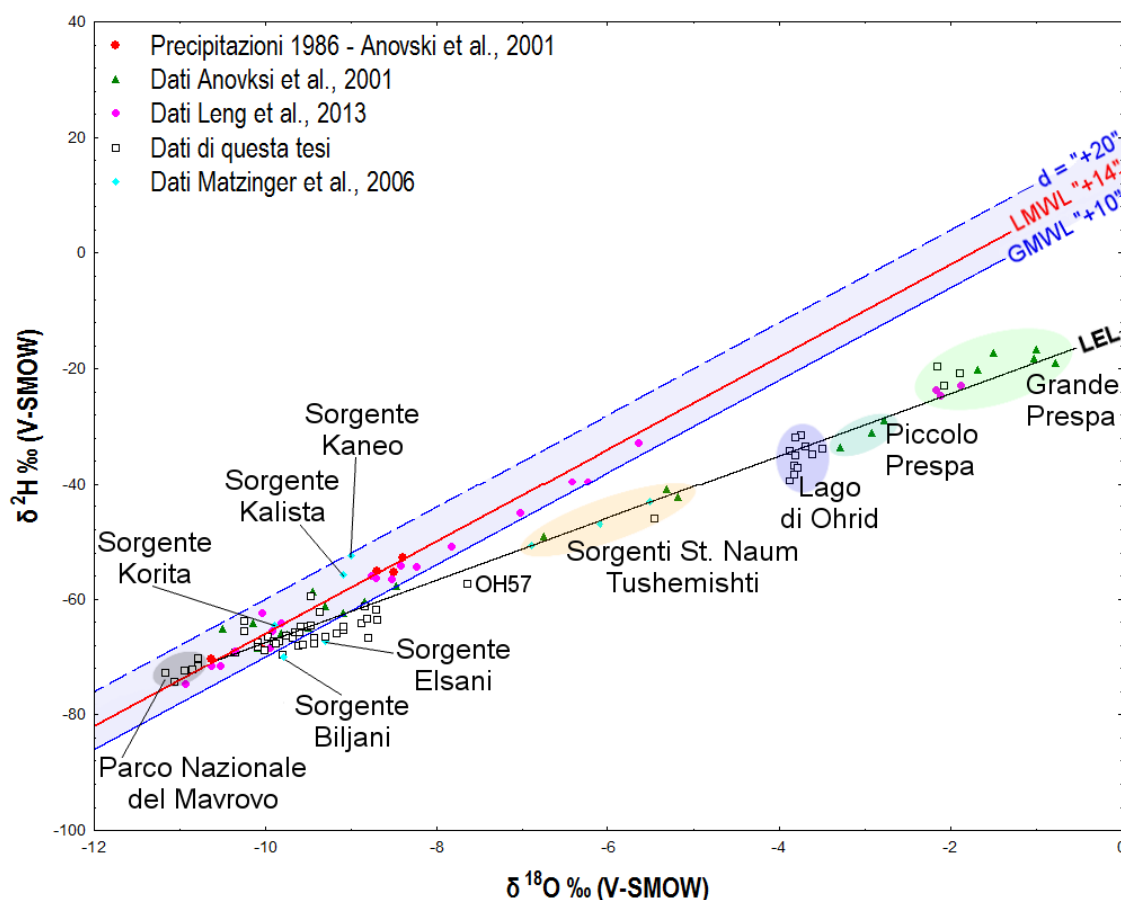


La caratterizzazione isotopica delle acque viene effettuata solitamente attraverso il diagramma  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$  riportato nella Figura 8.2-2. Dal grafico si può osservare che, mentre la nostra raccolta dati risulta ben allineata rispetto alla retta meteorica globale, i dati riportati da Anovski et al., 2001, sono meglio descritti dalla retta meteorica locale (LEL) con eccesso di deuterio di +14. Bisogna considerare tuttavia che i dati precedenti ai nostri sono il risultato della media delle composizioni isotopiche dal 1986 al 2000 e che la LML di Anovski è stata tracciata prendendo in considerazione i valori medi pesati fino al 1986 di 5 stazioni. Diverso è il comportamento dei punti rappresentativi delle acque del

lago di Ohrid e dei due laghi Piccolo e Grande Prespa. Questi si addensano lungo una retta di evaporazione locale (LEL) con valori di pendenza e intercetta rispettivamente di 5,4 e -13,5‰.

L'ampia variazione isotopica dei campioni di Prespa suggerisce che questi siano molto sensibili al bilancio idrico generale del lago, risultando quindi fortemente influenzati dalle variazioni stagionali causate dalle ricariche dei mesi invernali e dall'evaporazione dei mesi estivi. La composizione del lago di Ohrid risulta invece molto più stabile, con valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  rispettivamente di circa -4 e -32‰ dal 1989 (Leng et al., 2010), suggerendo che pur essendo il risultato di acque parzialmente evaporate risulta essere in uno stadio di sostanziale equilibrio stazionario, almeno se comparato con il lago di Prespa. La differenza nella composizione isotopica delle acque dei laghi di Ohrid e Prespa è probabilmente in relazione alla dimensione di questi. Il lago di Ohrid è volumetricamente molto più grande (55,4 km<sup>3</sup>) rispetto al lago di Prespa (3,6 km<sup>3</sup>). Inoltre i laghi hanno tempi di residenza diversi, 70 anni per Ohrid e 11 anni per Prespa, rendendo dunque il lago di Ohrid molto meglio tamponato e meno reattivo (su una scala decennale) contro i cambiamenti idrologici ad alta frequenza rispetto al Lago Prespa, (Matzinger et al., 2006a). Un'altra osservazione che può giustificare la diversa composizione dei due laghi, è la quantità di afflussi provenienti dagli immissari. Il lago di Ohrid è caratterizzato da maggior immissari con una portata più elevata rispetto a Prespa. Infatti l'acqua dei sistemi fluviali è alimentata principalmente dalle precipitazioni meteoriche che concorrono alla composizione isotopica del lago impartendo un imprinting che dipende dal loro contributo. Per cui il lago di Ohrid è caratterizzato da valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  più negativi rispetto ai due Prespa.

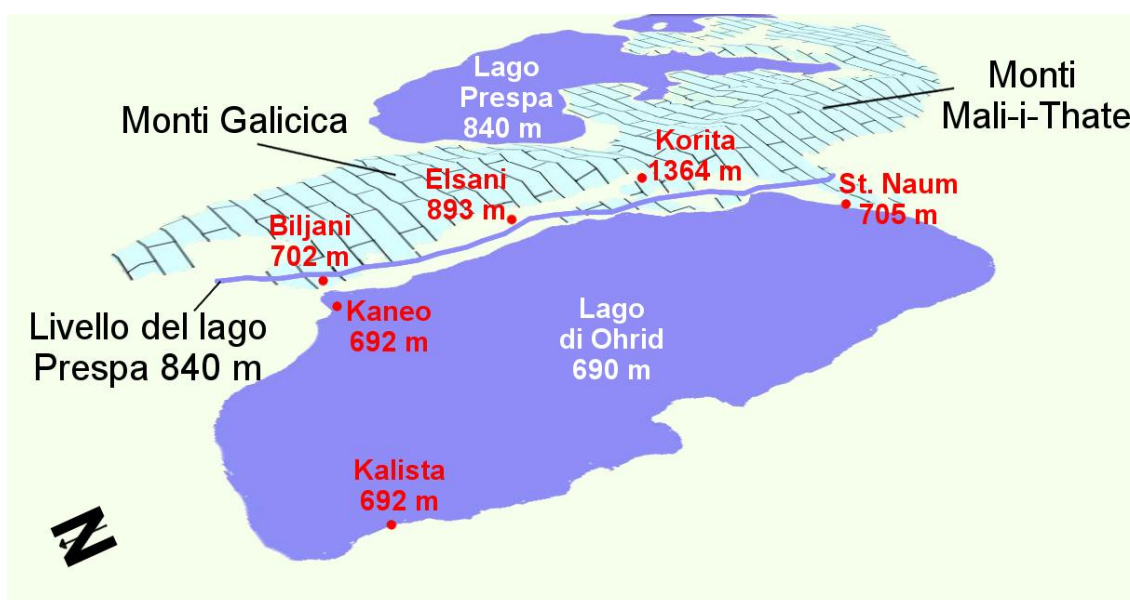
Figura 8.2-2 Relazione tra  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . In blu la Global Meteoric Water Line (GMWL), in rosso la Local Meteoric Line (LML), in verde la Local Evaporation Line (LEL).



Per quanto riguarda le composizioni isotopiche delle sorgenti che circondano il lago di Ohrid, l'unico dato raccolto (OH68) durante la nostra campagna 2014, è stato prelevato nei pressi del monastero ortodosso di Sveti Naum, a ridosso del quale sono ubicate numerose sorgenti che rappresentano un importante contributo alle acque di ricarica del lago. In relazione alla GMWL, le sorgenti di St. Naum hanno tenori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  meno negativi rispetto alle altre sorgenti (Bijjani, Elsani, Korita, Kaneo e Kalista, Figura 8.2-3). Inoltre, in confronto alle composizioni isotopiche tipiche delle precipitazioni, risultano arricchite in isotopi pesanti. Questa osservazione porta a considerare il fatto che queste sorgenti sono il risultato di un mescolamento di acque aventi origine differente. In particolare è ragionevole aspettarsi che parte di queste acque sono dovute

all'alimentazione proveniente dal lago Prespa che ha subito, come abbiamo visto, importanti processi di evaporazione, e, in parte dalle acque d'infiltrazione meteorica che ricadono sui monti Galicica. Diverso è il comportamento delle sorgenti lungo la costa nord orientale del lago di Ohrid (Bijiani, Elsani e Korita), le quali sono caratterizzate da valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  più negativi di St. Naum. In questo gruppo di sorgenti si può notare come gli apporti sotterranei del Prespa sono, minori rispetto al settore meridionale nelle sorgenti Bijiani ed Elsani, mentre sono nulli nella sorgente Korita. Infatti, ubicata a quote superiori del Lago Prespa, (1364 m s.l.m.), la sorgente Korita presenta valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  simili alle composizioni meteoriche locali, risultando dunque ben rappresentata dalle LML di Anovski. Dunque è chiaro che questa sorgente è alimentata dalle sole precipitazioni che ricadono sul Galicica, con portate influenzate dalle condizioni meteorologiche locali. Valori intermedi si osservano invece nelle sorgenti di Kaneo e Kalista, quest'ultima ubicata lungo la sponda a NO del Lago di Ohrid.

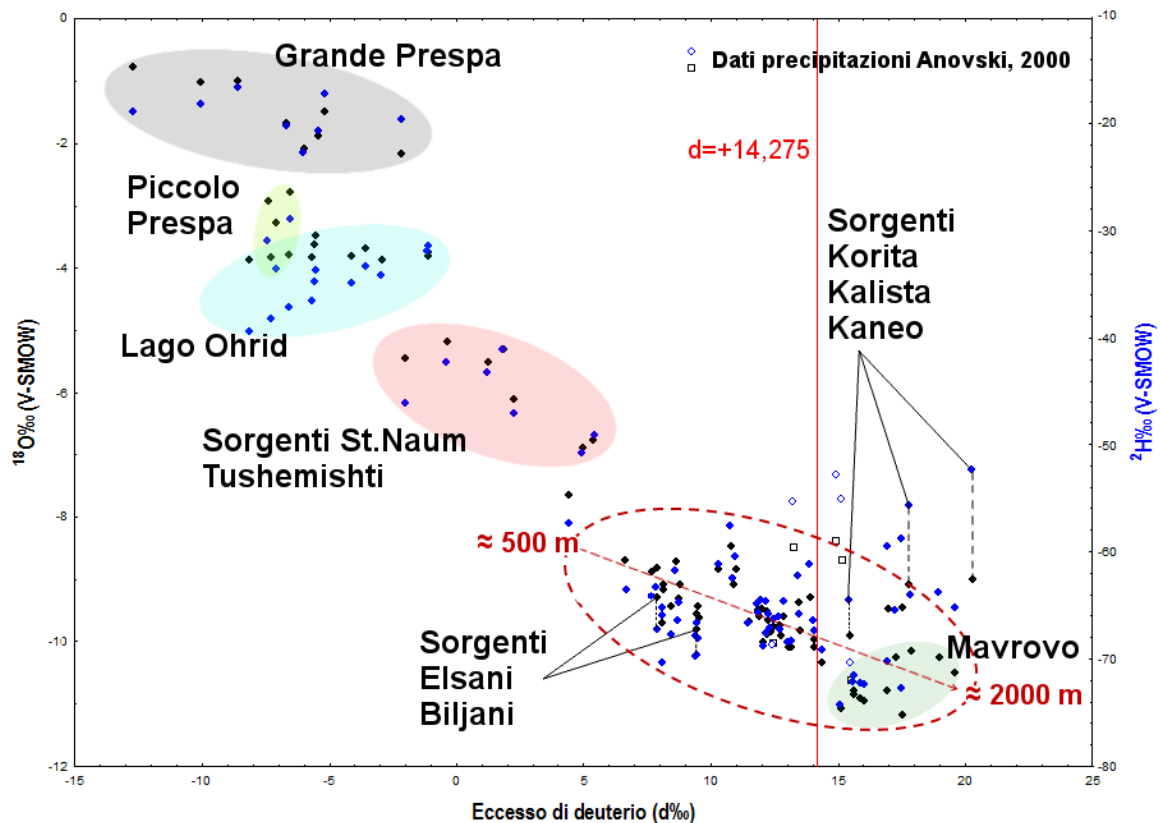
Figura 8.2-3 Ubicazione delle principali sorgenti che circondano il lago di Ohrid con la relativa quota.



Il grafico di Figura 8.2-4 mette in relazione l'eccesso di deuterio "d" ‰ con  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . Osservando il grafico si nota come le sorgenti di St. Naum e Tushemishti hanno un "d"

compreso tra circa -2 e +6‰, ciò dovuto al mescolamento con acque sottoposte ad evaporazione e acque meteoriche non evaporate. Le acque del lago presentano invece valori di “d” più negativi. Per quanto riguarda le altre sorgenti, si vede che Biljani ed Elsani mostrano un “d” tra +8 e +10‰, mentre le sorgenti Korita, Kalista, Kaneo tra +15 e +21‰. Dunque, come già discusso sopra, queste sorgenti sono influenzate dagli apporti meteorici che ricadono sui monti Galicica, che mostrano valori di “d” maggiori di 10‰. Inoltre si nota come i valori di eccesso di deuterio aumentino tendenzialmente all’aumentare della quota (cerchio tratteggiato nel grafico).

Figura 8.2-4 Relazione tra eccesso di deuterio “d” ‰ e i tenori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  dei punti campionati.





## 9. Conclusioni

---

L'approccio utilizzato in questa tesi basato sulla combinazione di dati di tipo geochimico ed isotopico ha fornito importanti elementi di conoscenza sulle caratteristiche delle acque del bacino del lago di Ohrid.

Dal punto di vista geochimico, la classificazione chimica delle acque effettuata tramite il diagramma Langelier – Ludwig ha permesso di evidenziare che la facies chimica dominante per tutti i campioni prelevati è di tipo Bicarbonato – Alcalino terroso. Tuttavia, alcuni discostamenti sono osservabili in alcuni campioni, risultando più arricchiti nelle componenti sodio - potassiche (P\_NPW1, WP101) e cloruro - solfatiche (ALB6, ALB7 e OH66). Infatti oltre al diagramma LL, sono stati usati il diagramma triangolare ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) e il binario ( $\text{Na}^+ / \text{K}^+$ ), che hanno permesso di affinare la classificazione distinguendo, all'interno delle acque alcaline, quelle a Sodio o Potassio dominante e, all'interno delle acque alcalino terrose, quelle a Calcio o Magnesio dominante. Il ternario ha consentito, inoltre, di individuare tre principali raggruppamenti: acque a  $\text{Mg}^{2+}$  dominante (TRK2, ALB2, ALB5, ALB8 e ALB9); acque miste, con nessun catione dominante (OH62, P\_NPW1 e WP101) e acque  $\text{Ca}^{2+}$  dominante (resto dei campioni). Infine attraverso lo studio geochimico effettuato per ogni sottobacino dell'area di studio, è emerso che il chimismo delle acque del lago è influenzato dal mescolamento dei vari apporti idrici, con le sorgenti carsiche che hanno contribuito con un peso maggiore (55%) rispetto alle precipitazioni (15%) e ai corsi d'acqua (30%).

Dal punto di vista isotopico, la caratterizzazione delle acque effettuata in base ai valori di  $\delta^2\text{H}$  /  $\delta^{18}\text{O}$ , evidenzia due principali allineamenti. Il primo raggruppa i campioni

prelevati lungo i principali corsi d'acqua e alcune sorgenti carsiche intorno Ohrid, che risultano correlati da una relazione lineare analoga a quella delle precipitazioni meteoriche globali, identificata dall'equazione  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10\text{‰}$ . Il secondo riguarda i campioni prelevati nei laghi di Ohrid, Grande e Piccolo Prespa, e nel gruppo di sorgenti St. Naum – Tushemishti, che risultano ben correlati rispetto alla retta di evaporazione locale, identificata dall'equazione  $\delta D = 5,4 \delta^{18}O - 13,5\text{‰}$ . A carattere generale si osserva che le acque dei torrenti e delle sorgenti, hanno una maggiore dispersione dei valori isotopici, spiegabile col fatto che sono le prime a risentire in modo diretto delle variazioni stagionali di composizione delle piogge, dell'altezza media di ricarica e dell'origine della massa d'aria. Inoltre le acque sorgive possono essere distinte in tre gruppi principali: A) le sorgenti St. Naum e Tushemishti, poste lungo la sponda sud orientale del lago di Ohrid, che sono il risultato di un mescolamento di acque d'infiltrazione provenienti dal lago Prespa e d'infiltrazione meteorica; B) le sorgenti Bijiani, Elsani e Korita, che esibiscono valori di  $\delta^{18}O$  e  $\delta^2H$  più negativi rispetto alle sorgenti di St. Naum, denotando un contributo sotterraneo del Prespa minore o quasi nullo; C) le sorgenti Kaneo e Kalista, che presentano valori intermedi tra i primi due gruppi.

Si osserva inoltre, che i laghi di Ohrid e Prespa mostrano composizioni isotopiche differenti dovute essenzialmente al loro diverso volume, tempo di residenza e quantità di afflussi provenienti dagli immissari. Le composizioni del lago di Ohrid sono il risultato di un importante processo di mixing tra le acque meteoriche che ricadono sul bacino di drenaggio e quelle sotterranee provenienti dal lago Prespa. In aggiunta le acque di Ohrid risultano molto stabili da molti anni, mentre quelle dei laghi Prespa sono caratterizzate da fluttuazioni più o meno frequenti nel corso degli ultimi decenni. Questo suggerisce che le



acque del Prespa sono molto più suscettibili alle variazioni stagionali causate dalle ricariche dei mesi invernali e dall'evaporazione dei mesi estivi rispetto ad Ohrid. Infine dal binario  $\delta^2\text{H}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  è emerso che le acque del Parco Nazionale del Mavrovo hanno valori isotopici più negativi tra quelli osservati nell'area di studio.

In conclusione questa tesi rappresenta un tentativo di fornire un quadro di insieme per una prima caratterizzazione idrogeochimica delle acque superficiali e di sorgente basata su un area di studio che ricade in maggior parte nel lato macedone e in piccola parte su alcuni prelievi nel versante occidentale del lago di Ohrid di pertinenza albanese. Sarebbe interessante approfondire le conoscenze andando ad ampliare la zona di studio nel settore più occidentale e meridionale del lago di Ohrid, in modo da delineare le principali caratteristiche chimiche del settore albanese, e ripetere le analisi nella stagione di morbida in modo da caratterizzare anche la variabilità stagionale. Inoltre dal punto di vista isotopico, considerando che la retta meteorica locale è stata tracciata con i soli valori medi pesati fino al 1986 di 5 stazioni, sarebbe interessante approfondire nel dettaglio questi dati con più recenti precipitazioni.



## 10. Bibliografia

---

- ALIU S., ALIU A., MUSTAFI M., SELMANI L., IBRAHIMI B. *Physico-chemical paramethers in rivers and in lakeshore of Lake Ohrid - law, economic and social aspects. Procedia Social and Behavioral Sciences* 19 (2011) 499–503.
- ANOVSKI, 2001. *Progress in study of Prespa lake using nuclear and related techniques. (IAEA Regional Project RER/8/008).*
- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and pollution.*
- AVRAMOSKI O., KICKU S., NAUMOSKI T., PANOVSKI D., PUKA V., SELFO L., WATZIN M. *Lake Ohrid – Experience and lesson learned Brief.*
- BODE A., ZOGA P., XHULAJ D., XHULAJ S., 2010. *Mining residues around lake Ohrid. Journal of Mining and Metallurgy*, 46 A (1) (2010) 23 - 31.
- BORTOLOTTI V., CHIARI M., MARRONI M., PANDOLFI L., PRINCIPI G., SACCANI E. *Geodynamic evolution of ophiolites from Albania and Greece(Dinaric-Hellenic belt): one, two, or more oceanic basins? Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* (2013) 102:783–811.
- BORTOLOTTI V., MARRONI M., PANDOLFI L., PRINCIPI G. *Mesozoic to Tertiary tectonic history of the Mirdita ophiolites, northern Albania. The Island Arc* (2005) 14, 471 – 493.
- CHAE G., YUN S., KIM K., MAYER B., 2006. *Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water–rock interaction and hydrologic mixing. Journal of Hydrology* 321 (2006) 326–343.

- DILEK Y., FURNES H., SHALLO M. *Geochemistry of the Jurassic Mirdita Ophiolite (Albania) and the MORB to SSZ evolution of a marginal basin oceanic crust. Lithos* 100 (2008) 174– 209.
- DIMITROV K., GORGIEVA M., POPOVSKI K. *Geothermal Energy resources and their use in the Republic of Macedonia. Proceedings world geothermal congress 2000.*
- DUMURDZANOV N., SERAFIMOVSKI T., BURCHFIELD B.C., 2005. *Cenozoic tectonics of Macedonia and its relation to the South Balkan extensional. 2005;1;1-22 Geosphere regime.*
- EFTIMI R. *Stabile isotope methods used to characterize the relation between karst water and surface water with examples from Albania.*
- EFTIMI R., AMATAJ S., ZOTO J. *Groundwater vulnerability assessment and mapping. Groundwater circulation in two transboundary carbonate aquifers of Albania; their vulnerability and protection.*
- GONFIANTINI R. *La composizione isotopica delle precipitazioni. Società italiana di mineralogia e petrologia*, 38 (3): pp. 1175 – 1187.
- HOFFMAN N., REICHERTER K., FERNANDEZ-STEEGER T., GRUTZNER C. *Evolution of ancient Lake Ohrid: a tectonic perspective. Biogeosciences*, 7, 3377–3386, 2010.
- IPARD- National Programme for agriculture and rural development 2007-2013.
- JORDANOSKA B., KUNZ M.J., STAFILOV T., WUEST A. *Temporal variability in physico-chemical properties of St. Naum karst spring feeding lake Ohrid (2010).*
- JORDANOSKA B., STAFILOV T., WUEST A., 2012. *Assessment on physico-chemical composition of surface karst springs feeding Lake Ohrid. Macedonian Journal of Ecology and Environment Vol. XIV (1, 2)p. 19 - 25 Skopje (2012).*

JORDANOSKI M., VELKOVA-JORDANOSKA L., VELJANOSKA-SARAFILOSKA E.

*Ecological effect of river Sateska and its tributaries on ancient lake Ohrid. Natura Montenegrina, Podgorica, 7(2): 541-547.*

KOSTOSKI G., ALBRECHT C., TRAJANOVSKI S., WILKE T. *A freshwater biodiversity hotspot under pressure – assessing threats and identifying conservation needs for ancient Lake Ohrid. Biogeosciences, 7, 3999–4015, 2010.*

LENG M.J., BANESCHI I., ZANCHETTA G., JEX C.N., WAGNER B., VOGEL H. *Late Quaternary palaeoenvironmental reconstruction from Lakes Ohrid and Prespa (Macedonia/Albania border) using stable isotopes. Biogeosciences, 7, 3109–3122, 2010.*

LENG M.J., WAGNER B., BOEHM A., PANAGIOTOPOULOS K., VANE C.H., SNELLING A., HAIDON C., WOODLEY E., VOGEL H., ZANCHETTA G., BANESCHI I. *Understanding past climatic and hydrological variability in the Mediterranean from Lake Prespa sediment isotope and geochemical record over the Last Glacial cycle. Quaternary Science Reviews 66 (2013) 123-136.*

LINDHORST K., KRASTEL S., REICHERTER K., STIPP M., WAGNER B., SCHWENK T. *Sedimentary and tectonic evolution of Lake Ohrid (Macedonia/Albania).*

LINDHORST K., VOGEL H., KRASTEL S., WAGNER B., HILGERS A., ZANDER A., SCHWENK T., WESSELS M., DAUT G., 2010. *Stratigraphic analysis of lake level fluctuations in Lake Ohrid: an integration of high resolution hydro-acoustic data and sediment cores. Biogeosciences, 7, 3531–3548, 2010.*

- MALAJ E., DIEDERIK, ROUSSEAU P.L., DU LAING G., LENS P.N.L., 2012. *Near-shore distribution of heavy metals in the Albanian part of Lake Ohrid. Environ Monit Assess (2012) 184:1823–1839.*
- MALI S. *Evaluation of the Water Quality of the Ohrid Lake (Albanian Part) Compared to the International Standards. International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) Volume 2, Issue 5, September 2013.*
- MATTER M., ANSELMETTI F.S., JORDANOSKA B., WAGNER B., WESSELS M., WUEST A., 2010. *Carbonate sedimentation and effects of eutrophication observed at the Kalistaˆ subaquatic springs in Lake Ohrid (Macedonia). Biogeosciences Discuss., 7, 4715–4747, 2010.*
- MATZINGER A., JORDANOSKI M., VELJANOSKA-SARAFILOSKA E., STURM M., MÜLLER B., WUEST A., 2006a. *Is Lake Prespa jeopardizing the ecosystem of ancient Lake Ohrid?*
- MATZINGER A., SCHMID M., SARAFILOSKA E., PATCEVA S., GUSESKA D., WAGNER B., MÜLLER B., STURM M., WUEST A. *Eutrophication of ancient Lake Ohrid: Global warming amplifies detrimental effects of increased nutrient inputs. Limnol. Oceanogr., 52(1), 2007, 338–353.*
- MATZINGER A., SPIRKOVSKI Z., PATCEVA S., WUEST A. *Sensitivity of Ancient Lake Ohrid to Local Anthropogenic Impacts and Global Warming. J. Great Lakes Res. 32:158–179, 2007b.*
- MIRCOVSKI V., KEKIC A., SPASOVSKI O., MIRCOVSKI V., 2009. *Karst aquifer in Mt. Galicica and possibilities for water supply to Ohrid with ground-water. Geologica Macedonica, Vol. 23, pp. 73–77 (2009).*

- PETROV G., STOJANOVA V., MIRCOVSKI V., SMUC A. DIMOV D. *Tectonics evolution of the paleogene basins in the Republic of Macedonia. Geologica Macedonica Vol. 24(1), pp. 31-37 (2010).*
- POPOVSKA C., BONACCI O., 2007. *Basic data on the hydrology of Lakes Ohrid and Prespa. Hydrol. Proces s . 21, 658–664 (2007).*
- POPOVSKA C., SEKOVSKI D. *Hydrological subwatersheds analysis of Prespa lake. VODOPRIVREDA 0350-0519, 43 (2011) 249-251 p. 3-11.*
- REICHERTER K., HOFFMAN N., LINDHORST K., KRASTEL S., FERNANDEZ-STEGER T., GRUTZNER C., WIATR T., 2011. *Active basins and neotectonics: morphotectonics of the Lake Ohrid Basin (FYROM and Albania).Z. dt. Ges. Geowiss., 162/2, p. 217–234, 14 Stuttgart, June 2011.*
- ROBERTSON A., KARAMATA S., SARIC K., 2009. *Overview of ophiolites and related units in the Late Palaeozoic–Early Cenozoic magmatic and tectonic development of Tethys in the northern part of the Balkan region. Lithos 108 (2009) 1–36.*
- ROBERTSON A., SHALLO M. *Mesozoic–Tertiary tectonic evolution of Albania in its regional Eastern Mediterranean context. Tectonophysics 316 ( 2000) 197–254.*
- ROBERTSON A., TRIVIC B., DERIC N., BUCUR I. *Tectonic development of the Vardar ocean and its margins: Evidence from the Republic of Macedonia and Greek Macedonia. Tectonophysics 595–596 (2013) 25–54.*
- SACCANI E., BECCALUVA L., PHOTIADES A., ZEDA O. *Petrogenesis and tectono-magmatic significance of basalts and mantle peridotites from the Albanian–Greek ophiolites and sub-ophiolitic mélanges. New constraints for the Triassic–Jurassic evolution of the Neo-Tethys in the Dinaride sector. Lithos 124 (2011) 227–242.*

- SARIC K., CVETKOVIC V., ROMER R.L., CHRISTOFIDES G., KORONEOS A., 2009. *Granitoids associated with East Vardar ophiolites (Serbia, F.Y.R. of Macedonia and northern Greece): Origin, evolution and geodynamic significance inferred from major and trace element data and Sr–Nd–Pb isotopes. Lithos 108 (2009) 131–150.*
- STENNI B. *Applicazione degli isotopi stabili in paleoclimatologia: le carote di ghiaccio. Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geol., 80 (2003): 17-27.*
- SVETISLAV S. KRSTIC, 2012. *Environmental Changes in Lakes Catchments as a Trigger for Rapid Eutrophication – A Prespa Lake Case Study. Studies on Environmental and Applied Geomorphology, 2012.*
- VAN DER SCHRIEK T., GIANNAKOPOULOS C. *Establishing the influence of climate, water extraction and tectonics on the water level of the Prespa lakes (N Greece).*
- VOGEL H., WESSELS M., ALBRECHT C., STICH H.-B., WAGNER B. *Spatial variability of recent sedimentation in Lake Ohrid (Albania/Macedonia). Biogeosciences, 7, 3333–3342, 2010.*
- WAGNER B., REICHERTER K., DAUT G., WESSELS M., MATZINGER A., SCHWALB A., SPIRKOVSKI Z., SANXHAKU M. *The potential of Lake Ohrid for long-term palaeoenvironmental reconstructions. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259 (2008) 341 –356.*
- WAGNER B., WILKE T., 2011. *Evolutionary and geological history of the Balkan lakes Ohrid and Prespa. Biogeosciences, 8, 995–998, 2011.*
- WAGNER B., WILKE T., KRASTEL S., ZANCHETTA G., SULPIZIO R., REICHERTER K., LENG M.J., GRAZHDANI A., TRAJANOVSLI S., FRANCKE A., LINDHORST K., LEVKOV Z., CVETKOSKA A., REED J.M., ZHANG X., LACEY J.H., WONIK T.,



BAUMGARTEN H., VOGEL H., 2014. *The SCOPSCO drilling project recovers more than 1.2 million years of history from Lake Ohrid. Sci. Dril., 17, 19–29, 2014.*